9 - 1

N° d'ordre : 216

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A. O. 2110

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques BIAIS

1re Thèse : Essais de détermination de la structure associée des solutions alcooliques en solvant inerte par Résonance Magnétique Nucléaire.

2e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 24 mai 1968 devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur	*Président*
M. BARRIOL, Professeur	*Examinateurs*
M. LEMANCEAU, Professeur	
M. PINEAU, Professeur	

— 1968 —

N° d'ordre : 216

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A. O. 2110

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques BIAIS

1re Thèse : Essais de détermination de la structure associée des solutions alcooliques en solvant inerte par Résonance Magnétique Nucléaire.

2e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 24 mai 1968 devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président*

M. BARRIOL, Professeur .....
M. LEMANCEAU, Professeur ..... *Examinateurs*
M. PINEAU, Professeur .....

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS
Doyen : M. CALAS
Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU

Professeurs -

M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la Physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie

M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de PAU
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME ..... Botanique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. DESCHAMPS ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. MARCHAND..... Chimie
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
Mme AMICE ..... Calcul infinitésimal
M. ROCH ..... Physique
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. LOCHET ..... Physique
M. VALADE ..... Chimie organique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. CLIN ..... Géologie
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BONASTRE ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. BARETS ..... Biologie animale
M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. N..... Chimie biologique et Physiologie végétale
M. N..... Automatique
M. N..... Informatique

Maître de conférences honoraires -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. BERNET	Génétique
M. BABIN	Physique - C.S.U. de PAU
M. GOMEL	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES FRANCE	Mathématiques
M. METRAS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DUMERY	Mécanique
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. N.	Physique
M. N.	Physique - C.S.U. de PAU
M. N.	Physique théorique
M. N.	Physique théorique
M. N.	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON FRERE

PREMIERE THESE

ESSAIS DE DETERMINATION DE LA STRUCTURE ASSOCIEE DES SOLUTIONS ALCOOLIQUES EN SOLVANT INERTE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

S O M M A I R E

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ETUDE THEORIQUE DE SOLUTIONS IDEALES ASSOCIEES. APPLICATION A UN ALCOOL STERIQUEMENT ENCOMBRE.

I Introduction et hypothèses
II Etude théorique de quelques modèles de solutions idéales associées.

A - Equilibre monomère-dimère
B - Equilibre monomère-trimère
C - Association en chaînes

1) hypothèse de Mecke

a) toutes chaines ouvertes
b) polymères cycliques
c) chaines ouvertes et polymères cycliques.

2) hypothèse de Coggeshall et Saier

D - Remarques

III Etude de la perturbation du proton hydroxylique du motif terminal d'une chaine. Etude du système alcool chloroforme.

A - Résultats expérimentaux
B - Etude quantitative
C - Conséquence d'une telle perturbation sur le déplacement chimique des protons hydroxyliques des solutions associées.

1) hypothèse monomère-dimère

2) hypothèse de Mecke

- Conclusion

IV Etude du triméthyl 223 pentanol 3

A - Résultats expérimentaux
B - Etude quantitative

1) Equilibre monomère-dimère ouvert
Equilibre monomère-dimère cyclique
2) Deux équilibres simultanés.

- Conclusion

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DU TRIETHYLCARBINOL. MODELE D'ASSOCIATION EN CHAINE A CONSTANTES D'EQUILIBRE DECROISSANTES

I Etude du triéthylcarbinol

A - Equilibre monomère-dimère
B - Hypothèse de Mecke

1) Etude des variations du déplacement chimique en fonction de la température.

2) Etude de la répartition des polymères.

a) toutes chaines ouvertes ou toutes chaines cycliques
b) existence simultanée de chaines ouvertes et cycliques

3) Discussions et conclusion.

II Modèle d'association introduisant une décroissance des constantes d'équilibre

A - Présentation du modèle

1) Aspect thermodynamique

2) Modèle avec polymérisation limitée

3) Modèle avec polymérisation non limitée.

B - Application à l'étude du triéthylcarbinol

- Discussion. Conséquence thermodynamique de la valeur de β.

- Conclusion.

- Conclusion générale.

TROISIEME PARTIE : MODELE D'ASSOCIATION TENANT COMPTE DE LA DIFFERENCE DE TAILLE DES PARTICULES EN EQUILIBRE

I Introduction

II Solutions associées

1) Solutions idéales associées

2) Modèle tenant compte de la différence de dimension des particules.

3) Application de ces résultats à l'autoassociation des alcools.

III Etude théorique du déplacement chimique

A - Relation thermodynamique dans les différents modèles

1) Rappel des expressions obtenues dans le cas de solutions idéales associées

2) Calcul dans le cas du modèle de Flory

a) monomère-dimère
b) association en chaine (Mecke)

3) Comparaison de ces résultats

B - Courbes de déplacements chimiques

1) Monomère-dimère

2) Mecke

- Conclusion

IV Application à l'étude de quelques alcools

A - Monomère-dimère

1) Etude du diterbutylcarbinol

2) Etude du triméthyl 223 pentanol 3

B - Hypothèse de Mecke

1) Etude du triéthylcarbinol

2) Etude du méthanol

C - Hypothèse de Coggeshall et Saier

D - Modèle d'association en chaine à constantes d'équilibre décroissantes

1) Système de constantes

2) Perturbations

3) Application

RESULTATS ET CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

L'étude de la structure associée des solutions alcooliques en solvant inerte par Résonance Magnétique Nucléaire impose le choix de nombreuses hypothèses. Les unes sont relatives à la nature des solutions et à la statistique d'association, les autres sont propres à la technique utilisée et liées aux perturbations des constantes d'écrans.

La grandeur expérimentale, déplacement chimique moyen des différentes espèces perturbées, peut être mise sous forme d'une fonction de deux groupes de paramètres correspondant aux deux domaines d'hypothèses. La difficulté de l'étude quantitative entreprise réside essentiellement dans le fait, inhérent au phénomène d'échange, que l'un des groupes de paramètres ne peut être appréhendé indépendemment de l'autre. Une telle difficulté, liée aussi à la complexité des systèmes étudiés, impose des étapes de recherches de complexité croissante. Aussi avons-nous d'abord supposé que les solutions associées étaient parfaites c'est-à-dire que le modèle des solutions idéales associées de Prigogine était applicable à l'ensemble du domaine de concentration.

Dans la première partie nous avons étudié quelques modèles d'association, vérifié l'hypothèse de non perturbation des protons hydroxyliques de bouts de chaînes et interprété les courbes expérimentales de déplacement chimique d'un alcool stériquement encombré.

L'étude du triéthylcarbinol en fonction de la concentration et de la température nous a conduit dans la seconde partie à considérer un modèle d'association introduisant une décroissance des constantes d'équilibre en fonction de l'ordre de la polymérisation.

Dans la troisième partie enfin, nous prenons en considération les différences de tailles des diverses particules en équilibre et, pour ce faire,

appliquons à l'étude de quelques alcools d'encombrements stériques différents les résultats de la théorie de Flory concernant les solutions de polymères.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE DE MODELES DE SOLUTIONS IDEALES ASSOCIEES

APPLICATION A UN ALCOOL STERIQUEMENT ENCOMBRE

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1967, **64**, n° 6, p. 1019.

N° 99. — ESSAIS DE DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ASSOCIÉE DES SOLUTIONS ALCOOLIQUES EN SOLVANT INERTE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

I. — Étude théorique de modèles de solutions idéales associées. Applications à un alcool stériquement encombré,

par Jacques BIAIS, Bernard LEMANCEAU et Claude LUSSAN.

[*Institut de Magnéto-Chimie « Brivazac »*, 33-*Pessac.*]

(*Manuscrit reçu le* 21.12.66.)

SOMMAIRE

Après l'étude théorique de quelques modèles d'association, nous montrons qu'il est possible, en première approximation, de négliger la perturbation de la constante d'écran du proton hydroxylique des motifs terminaux d'une association en chaînes ouvertes. Un ordre de grandeur de cette perturbation est donné. Nous étudions ensuite le triméthyl-223 pentanol-3, et montrons qu'il est nécessaire de supposer l'existence simultanée de dimères ouverts et cycliques.

SUMMARY

After a theorical study of same association models we show that it is possible, as a first approximation, to neglect the perturbation of terminal hydroxyl group in an open chain association. An order of magnitude for this perturbation is given. We then study the trimethyl-223 pentanol-3 and show that it is necessary to assume the simultaneous existence of open and cyclic dimers.

I. — Introduction et hypothèses.

Les déplacements chimiques importants des protons capables de former des liaisons hydrogène ont été mis en évidence en résonance magnétique nucléaire pour la première fois par Arnold et Packard [1] sur l'alcool éthylique et interprétés qualitativement par Liddel et Ramsey [2]. De nombreux auteurs [3, 4, 5] ont établi des correspondances entre les déplacements chimiques de protons engagés dans les liaisons hydrogène et certaines caractéristiques de spectres infrarouges. Des études de déplacement ont été faites en fonction des enthalpies d'association [8, 9, 10] ou des constantes d'association par liaison hydrogène [11, 12]; des courbes théoriques de déplacement chimique en fonction de la concentration ont été calculées que ce soit dans des cas d'autoassociation ou de complexation [11, 12, 13, 14, 15, 16].

L'étude quantitative du déplacement chimique de protons hydroxyliques d'alcools en solution dans un solvant inerte, en fonction de la température ou de la concentration, doit tenir compte de nombreux facteurs, et reposer sur certaines hypothèses.

Notre étude a pour but d'interpréter les résultats obtenus dans un large domaine de fractions molaires; nous utilisons le modèle des solutions idéales associées de Prigogine [22]. Nous supposons aussi, en accord avec les résultats de calculs effectués par divers auteurs sur le phénomène d'échange [17, 18, 19], que le déplacement chimique observé de la raie hydroxylique est donné par la relation :

$$\delta = \frac{\Sigma_i n_i \delta_i}{\Sigma_i n_i}$$

où n_i est le nombre de protons ayant la perturbation δ_i. δ et δ_i étant mesurés par rapport à une raie de référence.

Après avoir rappelé ou établi des résultats théoriques concernant quelques modèles d'auto-association utiles à l'ensemble de notre étude, nous évaluerons à l'aide du système alcool-chloroforme la perturbation du proton hydroxylique du motif terminal des associations en chaînes ouvertes puis nous étudierons un alcool stériquement encombré : le triméthyl-223 pentanol-3.

II. — Étude théorique de quelques modèles de solutions idéales associées.

Notations.

Dans les calculs de déplacements chimiques, le champ de résonance du proton hydroxylique du monomère a été choisi conventionnellement comme champ de référence.

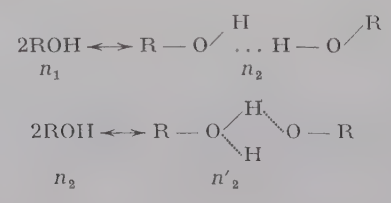
Nous avons appelé :

x^0_A = fraction molaire d'alcool, supposé entièrement sous forme monomère.
x^0_S = fraction molaire de solvant inerte.
n_1, n_i = respectivement le nombre de moles de monomères et de polymères d'ordre i dans le mélange.
δ_A = déplacement chimique de la raie du proton engagé dans un dimère ouvert.
δ'_A = déplacement chimique de la raie du proton engagé dans un dimère cyclique.
δ_{A_2} = déplacement chimique de la raie du proton engagé dans un polymère ouvert.
δ'_{A_2} = déplacement chimique de la raie du proton engagé dans un polymère cyclique.
K_1 = constante d'association d'un alcool dans le cas d'un équilibre monomère-dimère ouvert.
K'_1 = constante d'association d'un alcool dans le cas d'un équilibre monomère-dimère cyclique.
K''_1 = constante d'association d'un alcool dans le cas d'un équilibre monomère-trimère cyclique.
K = constante d'association des chaînes dans l'hypothèse de Mecke ou Coggeshall et E. L. Saier.
$N = \Sigma n_i$
$x^0_A = \sum_i i n_i$
$P = N + 1 - x^0_A$ = nombre total de particules en équilibre (y compris le solvant)
$x_1 = \frac{n_1}{P}$ = fraction molaire du monomère.
$x_i = \frac{n_i}{P}$ = fraction molaire du polymère d'ordre i.

Les constantes d'équilibre sont exprimées en fonction des fractions molaires.

A. — *Équilibre monomères dimères.*

Il est possible d'envisager deux types de dimères, d'une part des dimères ouverts dans lesquels un seul proton est perturbé, d'autre part des dimères cycliques. On peut schématiser les équilibres de la façon suivante :



Les relations

$$K_1 = f(x^0_A n_1 n_2) \qquad \text{et} \qquad K'_1 = g(x^0_A n_1 n'_2)$$

permettent de calculer le déplacement chimique. On obtient ainsi les expressions suivantes du déplacement expérimental et de la pente de la courbe de dilution à dilution infinie.

$$\delta = \frac{4x^0_A(K_1 + K'_1) + 1 - \sqrt{4x^0_A(K_1 + K'_1)(2 - x^0_A) + 1}}{2x^0_A[4(K_1 + K'_1] + 1]} \cdot \frac{2K'_1\delta'_A + K_1\delta_A}{K'_1 + K_1} \quad (1)$$

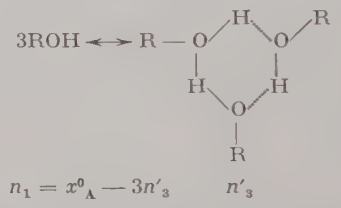
$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A = 0} = 2K'_1\delta'_A + K_1\delta_A \quad (2)$$

Expressions qui généralisent celles obtenues par Lussan (16) applicables aux dimères ouverts seuls ou aux dimères cycliques seuls.

B. — *Équilibres monomères trimères.*

Nous ne supposons pas l'existence simultanée d'équilibres mettant en jeu des trimères cycliques et des trimères ouverts.

Soit, un équilibre monomère-trimère cyclique



$n_1 = x^0_A - 3n'_3$ $\qquad$ n'_3

Les expressions de la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires et du déplacement chimique sont données par (16) :

$$K''_1 = \frac{n'_3(1 - 2n'_3)^2}{(x^0_A - 3n'_3)^3}; \qquad \delta = \frac{3n'_3}{x^0_A}\delta'_{A_3};$$

On peut montrer (16) que :

$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A = 0} = 0$$

Si le trimère est ouvert on a encore :

$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A = 0} = 0$$

avec

$$\delta = \frac{2n_3}{x^0_A}\delta_{A_2}$$

La figure 1 représente alors l'allure de la courbe théorique de déplacement chimique dans la région des faibles fractions molaires.

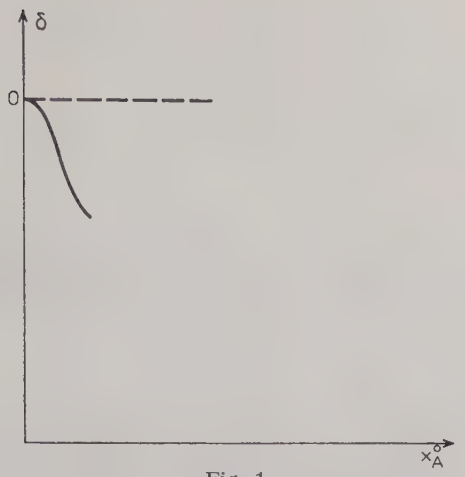


Fig. 1.

C. — *Association en chaînes.*

L'introduction de polymères d'ordres différents en équilibre simultané conduit à faire des hypothèses simplificatrices afin de réduire la complexité mathématique qui en découle. Les principales hypothèses faites sont celles de MECKE [20] d'une part et de COGGESHALL et SAIER [21] d'autre part. Nous en présenterons une autre dans la deuxième partie de ce travail.

1° *Hypothèse de* MECKE.

MECKE suppose que le nombre des équilibres est illimité et que toutes les constantes sont égales.

$$\underset{n_i}{(ROH)_i} + \underset{n_1}{ROH} \longleftrightarrow \underset{n_{i+1}}{(ROH)_{i+1}} \; K_i \ldots = K_1 = K$$

La constante d'équilibre peut être mise sous la forme [16].

$$\frac{Kn_1}{P} = \frac{N - n_1}{N} = \frac{x^0_A - N}{x^0_A}$$

d'où l'on tire :

$$n_1 = \frac{N^2}{x^0_A}$$

$$N = \frac{2x^0_A - 1 + \sqrt{4x^0_A K(1 - x^0_A) + 1}}{2x^0_A(K + 1)}$$

L'expression du déplacement chimique doit tenir compte de la nature ouverte ou cyclique des polymères considérés.

a) *Tous les polymères sont des chaînes ouvertes.*

En supposant que les protons hydroxyliques des bouts de chaînes résonnent comme ceux des molécules monomères et que les perturbations des différents protons responsables de la liaison hydrogène sont identiques entre elles et égales à δ_A, le déplacement chimique s'écrit [16] :

$$\delta = \frac{2x^0_A K + 1 - \sqrt{4x^0_A K(1 - x^0_A) + 1}}{2x^0_A(K + 1)} \delta_A \qquad (3)$$

La pente de la courbe à dilution infinie est :

$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x_{0_A}=0} = K\delta_A$$

Pour $x^0_A = 1$ la pente et le déplacement chimique ont même expression :

$$(\delta)_{x^0_A=1} = \left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A=1} = \frac{K}{K + 1} \delta_A$$

La tangente à la courbe en ce point passe donc par l'origine; on peut ainsi prévoir l'existence du point d'inflexion qui apparaît sur la courbe théorique de la figure 2 calculée pour K = 8.

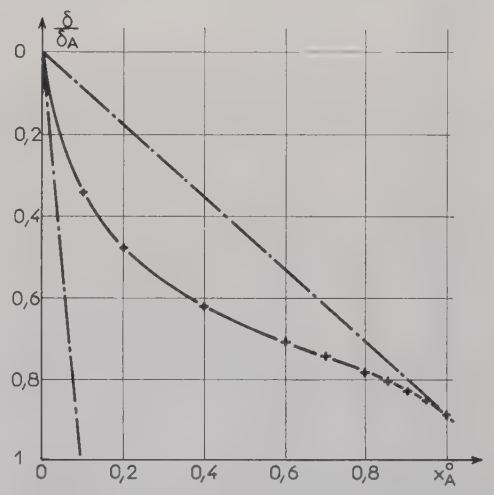


Fig. 2.

b) *Tous les polymères sont des chaînes cycliques.*

La différence entre ce cas et le précédent est uniquement introduite lors de l'écriture du déplacement chimique.

Soit :

$$\delta = \frac{x^0_A - N}{x^0_A} \delta_A$$

l'expression du déplacement chimique dans le cas de polymères ouverts. Si les polymères sont cycliques, cette expression devient (en supposant que tous les protons ont la même perturbation) :

$$\delta = \frac{x^0_A - n_1}{x^0_A} \delta'_A = u(2 - u)\,\delta'_A \qquad \text{avec} \qquad u = \frac{x^0_A - N}{x^0_A}$$

Il vient alors aux limites :

$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A=0} = 2K'\delta'_A$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx^0_A}\right)_{x^0_A=1} = \frac{2K'}{(K'+1)^2}\delta'_A$$

$$(\delta)_{x^0_A=1} = \frac{K'(K'+2)}{(K'+1)}\delta'_A$$

Au point $x^0_A = 1$ la pente de la courbe n'est plus égale au déplacement chimique. La figure 3 représente une courbe théorique tracée avec $K' = 10$. La tangente à la courbe en $x^0_A = 1$ montre qu'il existe encore un point d'inflexion mais qu'il serait difficile de le localiser sur une courbe expérimentale ayant cette allure.

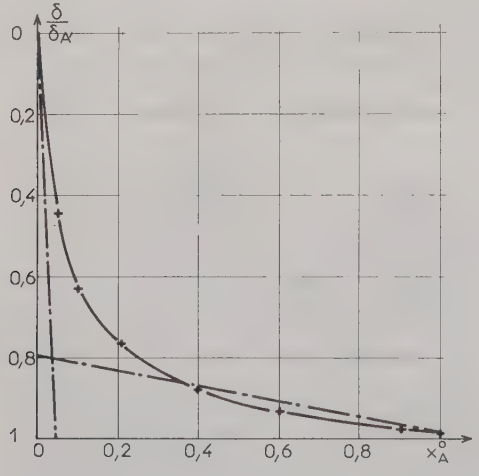


Fig. 3.

c) *Existence simultanée de chaînes ouvertes et cycliques.*

Aux équilibres précédemment envisagés dans l'hypothèse de MECKE des chaînes ouvertes nous ajoutons des équilibres entre polymères ouverts et polymères cycliques de même ordre notés entre crochets. On suppose que les constantes de ces équilibres sont toutes de valeurs identiques. Soit K_c cette valeur :

$$\underset{n_i}{(ROH)_i} + \underset{n_1}{ROH} \overset{K}{\longleftrightarrow} \underset{n_{i+1}}{(ROH)_{i+1}} \qquad \underset{n_{i+1}}{(ROH)_{i+1}} \overset{K_c}{\longleftrightarrow} \underset{n'_{i+1}}{[ROH]_{i+1}}$$

Les relations suivantes, entre les constantes et les nombres de particules de chaque espèce, permettent de calculer une courbe théorique.

$$K\frac{n_1}{P} = \frac{N - n_1}{N + K_c n_1} = \frac{x^0_A - n_1}{x^0_A + N + 2n_1K_c}$$

où

$$\begin{cases} N = \sum_i (n_i + n'_i) \\ P = \sum_i (n_i + n'_i) + x_S{}^o \\ x^0_A = \sum_i (in_i + in'_i) \end{cases}$$

La courbe de la figure 4, tracée avec $K = 10$, $K_c = 1$ et en supposant un seul δ_A pour tous les protons perturbés, se situe entre les deux précédentes, le point d'inflexion est cependant déjà peu marqué.

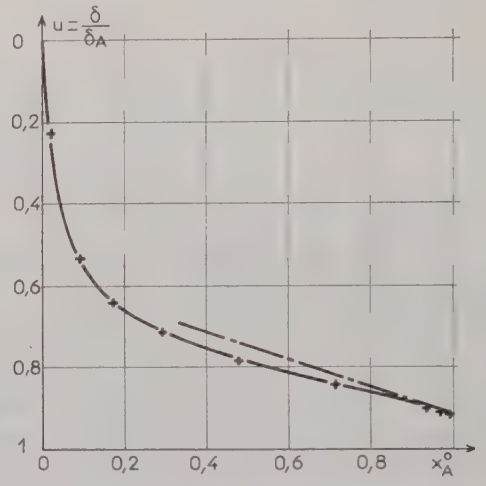


Fig. 4.

2° *Hypothèse de* COGGESHALL et SAIER.

Nous ne considérons ici, que le cas de chaînes ouvertes. Les équilibres sont les mêmes que dans l'hypothèse de MECKE, cependant, la constante du premier équilibre K_1 est différente des autres qui sont identiques entre elles $K_i = K$.

La résolution du système d'équations reliant les constantes aux fractions molaires conduit à la relation suivante du troisième degré en N ([16]) :

$$[4K_1 + (K-1)^2]N^3 - [(K-1)^2 x^0_A + 2x^0_S(K-1) + 4K_1(x^0_A - x^0_S)]N^2 + [x^0_S{}^2 + 2x^0_A x^0_S(K-1) + x^0_A K_1(x^0_A - 4x^0_S)]N + x^0_A x^0_S(x_A{}^0 K_1 - x^0_S) = 0$$

Il est cependant possible d'exprimer la fraction molaire x^0_A par une relation du premier degré en x_1, fraction molaire en monomère et de calculer ainsi des courbes théoriques.

La figure 5 représente le rapport $u = \frac{\delta}{\delta_A}$ avec $K_1 = 5$ et $K = 10$; on suppose que tous les protons liants sont identiquement perturbés.

La figure 6 représente le cas où $K_1 = 1$ $K = 10$ c'est-à-dire lorsque la première constante est beaucoup plus faible que les autres.

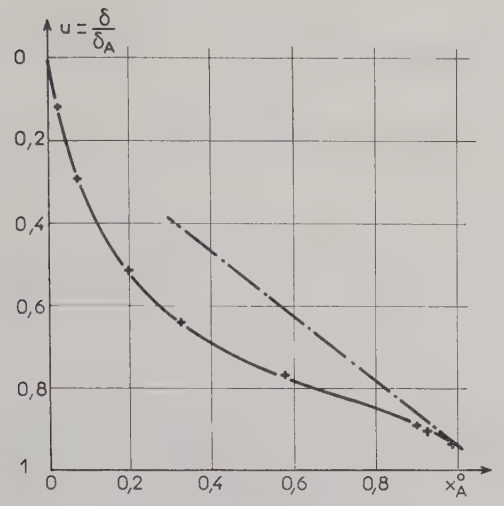


Fig. 5.

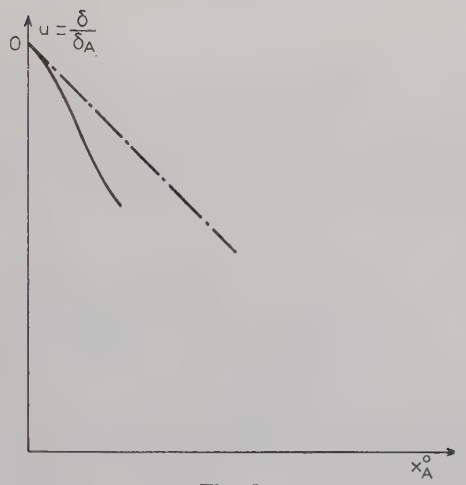


Fig. 6.

Il faut noter l'existence aux fortes fractions molaires d'un point d'inflexion tout comme dans l'hypothèse de Mecke, et remarquer aussi l'existence d'un point d'inflexion aux faibles fractions molaires dans le deuxième exemple, la pente de la courbe de déplacement chimique est en effet égale à $K_1 \delta_A$ lorsque la solution est suffisamment diluée : les polymères d'ordre supérieur à deux, sont alors en nombre négligeable.

D. — *Remarques.*

Nous avons étudié des modèles de solutions dont les uns ne font intervenir qu'un nombre très limité d'équilibre tandis que les autres supposent l'existence de chaînes. On peut penser, préalablement à toute étude expérimentale, que les premiers seront applicables aux alcools dont la molécule est stériquement encombrée et les seconds à ceux dont la molécule est suffisamment simple pour pouvoir donner des associations en chaîne.

Nous avons en outre, établi l'existence lors de l'étude de certains modèles de solutions, de point d'inflexion aux fortes fractions molaires d'une part, fait sur lequel nous reviendrons dans la suite de ce travail, et d'autre part, aux faibles fractions molaires. Nous avons noté que dans ce domaine de grande dilution, tout autre équilibre que l'équilibre monomère-dimère peut être négligé; la pente de la courbe de déplacement chimique est alors $K_1 \delta_A$. Si l'équilibre monomère-dimère n'existe pas la pente est alors nulle comme l'étude du modèle monomère-trimère ouvert ou cyclique l'a montré. Il semble donc, qu'un point d'inflexion aux faibles fractions molaires doive être interprété dans le cas d'une pente nulle à l'origine par l'absence d'équilibre monomère-dimère ouvert ou cyclique et dans le cas d'une pente non nulle par la prépondérance d'équilibres d'ordres supérieurs à deux comme c'est le cas dans le modèle de Coggeshall et Saier avec $K \gg K_1$.

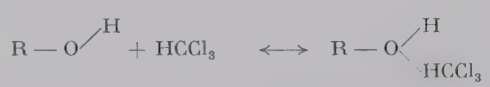
III. — Étude de la perturbation du proton hydroxylique du motif terminal d'une chaîne.

A la suite des études faites en Infrarouge [23] il est également admis en RMN que les protons hydroxyliques des bouts de chaînes ne sont pas perturbés et résonnent comme ceux des molécules monomères.

Bien que dans quelques cas un accord ait pu être réalisé, dans le cadre de cette hypothèse, entre résultats expérimentaux et théoriques, il nous est apparu intéressant de résoudre ce problème.

Étude du système Alcool Chloroforme.

La dilution d'un alcool dans le chloroforme conduit à la limite à un état de molécules d'alcools isolées entre elles et entourées de molécules de solvant. La structure associée de la solution peut alors être représentée par un seul équilibre de complexation.



Si l'on appelle δ_a la perturbation du proton hydroxylique du complexe, la limite du déplacement chimique pour $x^0_A = 0$ est donnée par la même expression que dans le cas d'une complexation par solvant basique [16] c'est-à-dire :

$$(\delta)_{x^0_A=0} = \frac{K_B}{1 + K_B} \delta_a \qquad (4)$$

où K_B est la constante de complexation relative aux fractions molaires.

L'existence d'une perturbation δ_a différente de zéro se traduit donc par une valeur de $(\delta)_{x^0_A=0}$ non nulle c'est-à-dire différente de celle obtenue dans un solvant inerte (déplacement du proton non perturbé).

Il convient de remarquer que la seule relation (4) ne permet pas de déterminer K_B et δ_a. L'indétermination peut cependant être levée en menant l'étude en mélange ternaire ([16]), c'est-à-dire en présence d'un solvant inerte dont la fraction molaire x^0_S est maintenue constante. La limite du déplacement chimique est donnée dans ce cas par la relation :

$$(\delta)_{x^0_A=0} = \frac{K_B(1-x^0_S)}{1+K_B(1-x^0_S)}\,\delta_a \qquad (5)$$

A. — *Résultats expérimentaux triéthyl-carbinol/chloroforme.*

La figure 7 représente les courbes de dilution du triéthyl-carbinol dans le chloroforme à quatre températures différentes. La figure 8 représente la région de grande dilution du triéthyl-carbinol dans le chloroforme en présence d'une fraction molaire de tétrachlorure de carbone $x^0_S = 0,4$ = constante.

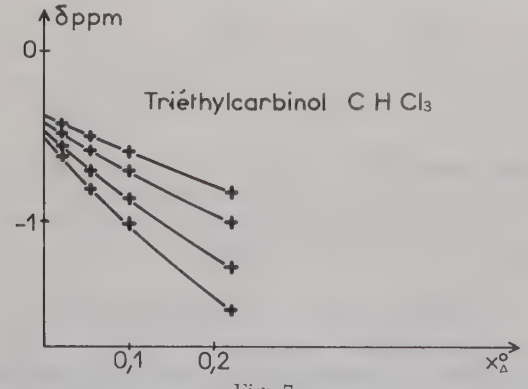


Fig. 7.

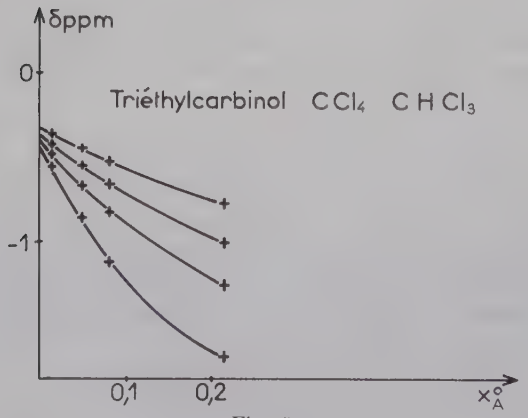


Fig. 8.

Les valeurs des extrapolaires sont portées dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

	45 °C	25 °C	5 °C	— 15 °C
$(\delta)_{x^0_A=0}$	0,38	0,42	0,47	0,52

TABLEAU II

	45 °C	25 °C	5 °C	— 15 °C
$(\epsilon)_{x^0_A=0}$	0,31	0,37	0,42	0,47

Fraction molaire en tétrachlorure de carbone $x_S^\circ = 0,4$

B. — *Étude quantitative.*

Nous avons calculé les valeurs des constantes et de la perturbation à toutes températures à partir des relations (4) et (5). Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

	45 °C	25 °C	+ 5 °C	— 15 °C
K_B	2	3,9	4,5	5,3
δ_A	0,57	0,53	0,574	0,617

$\Delta H = -3,4$ Kcal.

Il faut noter que l'incertitude liée à la détermination de K_B est grande. Elle est en effet étroitement liée à la précision de l'extrapolation qui ne peut pas être supérieure à 0,01 ppm.

Si nous calculons, à — 15 °C par exemple, la constante K_B à partir des valeurs des extrapolations 0,52 et 0,48 au lieu de 0,52 et 0,47 nous trouvons :

$$K_B = 7$$

cependant δ_a est peu modifié : $\delta_a = 0,59$ ppm.

S'il convient donc de ne pas donner trop d'importance aux valeurs des constantes ainsi déterminées on peut penser que la valeur moyenne :

$$\delta_a = 0,57 \text{ ppm.}$$

constitue une bonne évaluation de la perturbation.

Ce résultat ne doit pas être tenu pour contradictoire de celui obtenu en infrarouge puisque les deux techniques envisagées ne sont pas sensibles au même phénomène.

Les explications possibles d'une telle perturbation de la constante d'écran nous paraissent être les suivantes :

— La perturbation du nuage électronique de l'oxygène modifie notablement la constante d'écran de l'hydrogène.

— Le moment électrique dipolaire du chloroforme modifie la constante d'écran du proton hydroxylique.

— Le proton hydroxylique est soumis à une interaction directe avec un atome de chlore de la molécule de chloroforme associée.

C. — *Conséquence d'une telle perturbation sur le déplacement chimique des protons hydroxyliques des solutions associées.*

Si le proton hydroxylique d'un alcool est perturbé par l'association de l'oxygène avec le proton du chloroforme on peut penser que dans une autoassociation des alcools le proton hydroxylique terminal subit également une perturbation δ_a.

1° *Hypothèse monomère-dimère.*

Considérons ici le cas où seulement des dimères ouverts existent avec les monomères.

En faisant $K_1' = 0$ dans la formule (1) on obtient l'expression du déplacement chimique

$$\delta = \frac{4x_A{}^0K_1 + 1 - \sqrt{4x^0{}_AK_1(2-x)+1}}{2x^0{}_A(4K_1+1)}(\delta_A + \delta_a)$$

Si nous écrivons cette relation plus simplement $\delta = u\ (\delta_A + \delta_a)$ en appelant « u » la fonction de K_1 et $x^0{}_A$, nous voyons que cette fonction « u » n'est pas modifiée. Il est alors évident que la valeur de K_1 déterminée à partir de résultats expérimentaux sera la même, que la perturbation δ_a existe ou non. Seule la valeur de δ_A sera modifiée sans qu'il soit possible de connaître séparément δ_A et δ_a.

2° *Hypothèse de* Mecke.

Dans le cas d'une perturbation des bouts de chaîne le déplacement chimique doit s'écrire :

$$\delta = \frac{x^0{}_A - N}{x^0{}_A}\delta_A + \frac{N - n_1}{x^0{}_A}\delta_A$$

ou, compte tenu de $n_1 = \dfrac{N^2}{x^0{}_A}$

$$\delta = \frac{x^0{}_A - N}{x^0{}_A}\left(\delta_a + \frac{N}{x^0{}_A}\delta_A\right)$$

Nous avons calculé avec $K_1 = 8$ $\delta_A = 3{,}5$, des courbes de déplacement chimique en supposant d'abord $\delta_a = \dfrac{\delta_A}{10}$ (courbe (*a*) fig. 9) et ensuite $\delta_a = 0$ (courbe (*b*) fig. 9).

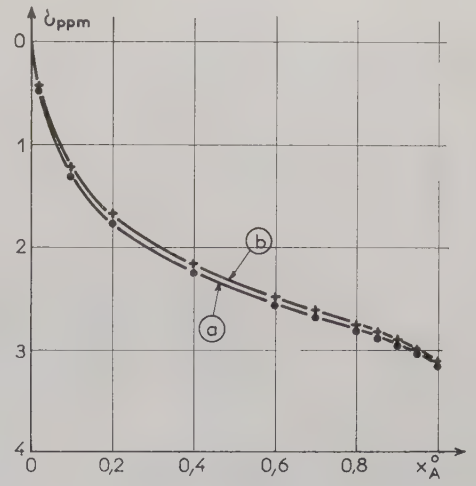


Fig. 9.

La courbe (*a*) semble à peu près uniformément déplacée vers les champs faibles par rapport à la courbe (*b*), au moins dans le très large domaine des fractions molaires compris entre 0,02 et 1.

D'autre part, si l'on calcule les déplacements chimiques en supposant $\delta_a = 0$, avec $K_1 = 9$ et $\delta_A = 3{,}5$ on trouve une courbe pratiquement identique à la courbe (*a*) comme le montre le tableau suivant :

$x^0{}_A$	δ	
	$K_1 = 8$ $\delta_A = 3{,}5$ $\delta_a = 0{,}35$	$K_1 = 9$ $\delta_A = 3{,}5$ $\delta_a = 0$
1	— 3,144	— 3,15
0,4	— 2,242	— 2,229
0,2	— 1,764	— 1,75
pente pour $x^0{}_A = 0$	— 30,8	— 31,5

La différence entre les déplacements chimiques de ces deux courbes est donc au maximum de — 0,014 ppm. Ce qui est l'ordre de grandeur de la précision avec laquelle est obtenu le déplacement chimique du proton hydroxylique en raison en particulier de la grande influence de la température. A 25 °C par exemple, pour une fraction molaire de $x^0{}_A = 0{,}2$ une variation de 1 °C modifie le déplacement chimique du triéthyl carbinol de 0,025 ppm.

En supposant que la courbe (a) soit une courbe expérimentale il ne serait donc pas possible d'affirmer quelle est celle des deux hypothèses $\delta_a = 0$ et $\delta_a \neq 0$ qui rend le mieux compte des résultats.

Conclusion

Étant donné la différence de nature entre le complexe alcool chloroforme étudié ici et les entités naissant d'une association alcool-alcool, on ne peut affirmer l'existence d'une perturbation du proton hydroxylique du motif terminal d'une chaîne, mais elle est fort probable. Si cette perturbation n'est pas supérieure au dixième du déplacement chimique δ_A, elle ne modifie de façon significative ni les valeurs des différents paramètres ni l'accord entre résultats expérimentaux et calculés dans les hypothèses monomère-dimère et de Mecke. C'est pourquoi, dans un but de simplification et en vue de donner plus de signification aux paramètres essentiels que l'on serait amené à introduire nous poursuivons cette étude en supposant en première approximation que la perturbation des bouts de chaînes est négligeable.

IV. — Étude du triméthyl-223 pentanol-3.

Le triméthyl-223 pentanol-3 a été choisi en raison du fort encombrement stérique de sa molécule dans l'espoir qu'il ne donne lieu qu'à des équilibres simples.

Son étude a été faite en fonction de la température et de la dilution dans le tétrachlorure de carbone.

A. — *Résultats expérimentaux.*

Les courbes de la figure 10 représentent les variations du déplacement chimique en fonction de la concentration aux cinq températures : 55, 33, 25, + 3, — 16 °C.

On constate immédiatement que la variation du déplacement chimique est relativement faible, préjugeant d'une association vraisemblablement limitée. On doit noter de plus que l'extrapolation des différentes courbes à dilution infinie est facile et conduit à une limite commune indépendante de la température : déplacement chimique du proton monomère.

B. — *Étude quantitative.*

Nous envisagerons successivement trois types d'association : d'abord un équilibre monomère-dimère ouvert puis un équilibre monomère-dimère cyclique et enfin la superposition de ces deux équilibres.

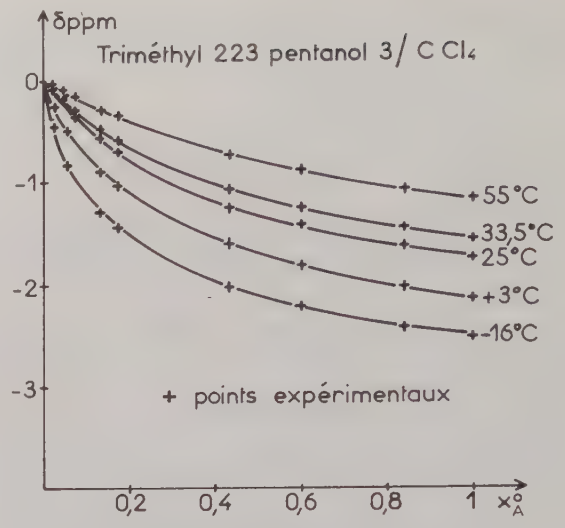


Fig. 10.

(1) *Équilibre monomère-dimère ouvert. Équilibre monomère-dimère cyclique.*

La formule (1) permet d'étudier ces deux hypothèses en annulant l'une ou l'autre des constantes K_1 ou K'_1.

Deux valeurs expérimentales du déplacement chimique permettent alors de déterminer les valeurs de K_1 δ_A ou de K'_1 δ'_A.

L'identité des formules théoriques à un facteur deux près, conduit à des valeurs identiques de K_1 et K'_1; seules les valeurs de δ_A et δ'_A sont différentes et dans un rapport deux. Les résultats relatifs à ces deux hypothèses sont contenus dans le tableau IV.

TABLEAU IV

T °C	55 °C	33,5 °C	25 °C	+ 3 °C	— 16 °C
K_1 K'_1	0,55	0,95	1,2	2,1	3,7
δ_A $2\delta'_A$	— 5,35	— 5,80	— 6,02	— 6,35	— 6,8

A l'aide des valeurs des constantes et des perturbations ainsi déterminées nous avons tracé les courbes théoriques de la figure 11. Elles sont identiques dans les deux hypothèses considérées. On constate le bon accord théorie-expérience dans tout le domaine de concentration.

Nous avons en outre calculé à partir des variations de K_1 en fonction de la température la valeur de

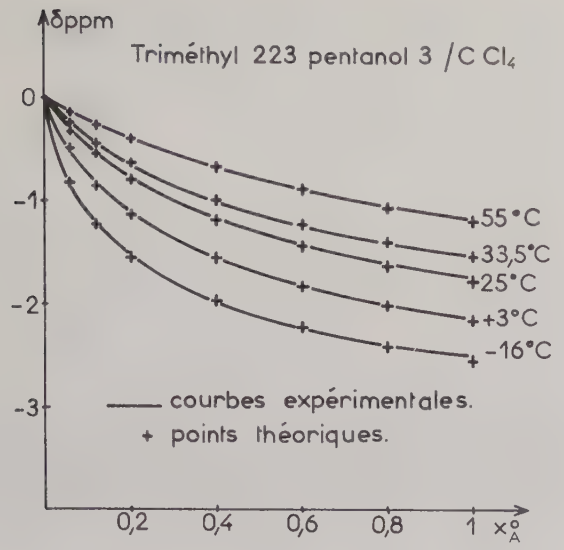


Fig. 11.

l'enthalpie de liaisons :

$\Delta H = -4{,}45$ Kcal.
$\Delta H' = -4{,}45$ Kcal (pour deux liaisons).

La figure 12 représente la fonction :

$$\log K_1 = \log K'_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

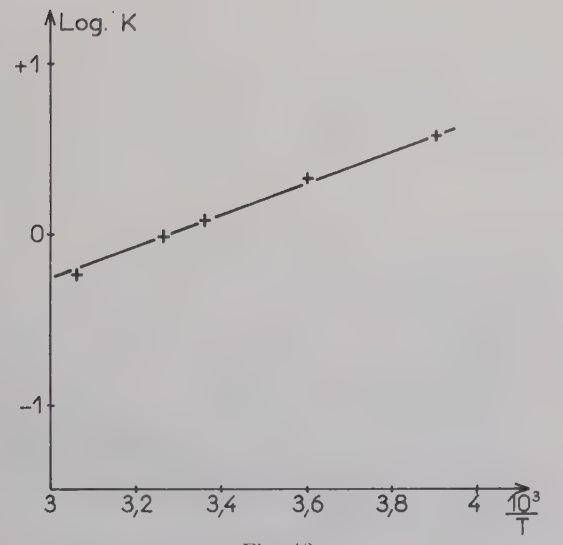


Fig. 12.

Discussion.

La valeur de l'enthalpie de formation du dimère ouvert est de l'ordre de grandeur de celle de l'enthalpie de liaison hydrogène que l'on peut trouver dans la littérature. En revanche, l'enthalpie de formation du dimère fermé n'a pas encore été mesurée par une autre technique mais semble sous-estimée.

Les valeurs absolues de δ_A dans l'hypothèse du dimère ouvert sont plus élevées que celles obtenues par Lussan ([16]) pour d'autres alcools ayant cependant des constantes d'association beaucoup plus fortes (— 4,16 ppm, — 4,9 ppm, — 4,88 ppm pour le butanol, l'éthanol et le méthanol). Dans l'hypothèse de dimères cycliques seuls, l'ordre de grandeur de δ'_A est plus faible.

Cependant, quelle que soit l'hypothèse considérée, il apparaît une variation importante et régulière de δ_A ou δ'_A en fonction de la température qui semble difficile à interpréter.

(2) *Deux équilibres simultanés :*

Monomère-dimère ouvert
Monomère-dimère cyclique

Si nous posons

$$\mathcal{K} = K_1 + K'_1$$

et

$$\Delta_A = \frac{2K'_1\delta'_A + K_1\delta_A}{K'_1 + K_1}$$

La formule (1) est alors identique à la formule de l'hypothèse monomère-dimère ouvert seul.

L'étude des résultats expérimentaux dans l'hypothèse considérée, conduit donc à des résultats semblables à ceux du tableau 4. Les valeurs de la constante K_1 sont ici celles de la somme des constantes $K_1 + K'_1$, les valeurs de la perturbation δ_A sont celles de la fonction Δ_A. Cette hypothèse semble conduire à une indétermination.

Cependant, si l'on suppose que l'enthalpie de formation d'un dimère cyclique est différente de celle d'un dimère ouvert l'expression Δ_A est bien une fonction de la température même dans l'hypothèse de perturbation δ_A et δ'_A indépendantes de ce paramètre. De ce point de vue le modèle d'association étudié ici est donc plus satisfaisant que les deux modèles envisagés plus haut.

L'existence de quatre inconnues K_1, K'_1 δ_A et δ'_A et de seulement deux relations :

$$\mathcal{K} = K'_1 + K_1$$

$$\Delta_A = \frac{2K'_1\delta'_A + K_1\delta_A}{K'_1 + K_1}$$

conduit à une indétermination empêchant de connaître les valeurs des différents paramètres.

Essais de détermination de K_1, K_1, δ'_A *et* δ'_A.

La connaissance des perturbations δ_A et δ'_A permettrait à partir des valeurs du tableau IV de

déterminer K et K'. Nous avons alors pensé en donnant à δ_A et δ'_A des valeurs arbitraires, calculer des séries correspondantes de valeur de K et K' et choisir parmi elles, celle, unique en théorie conduisant à des fonctions log K_1 et log K'_1 linéaires en $\frac{1}{T}$.

Cependant, ce critère s'est avéré inutilisable étant donnés l'imprécision avec laquelle est obtenue $\mathfrak{K} = K_1 + K'_1$ et le domaine relativement faible de température exploré.

Nous donnons cependant dans les tableaux suivants les valeurs de K_1 et K'_1 calculées à partir de quelques valeurs arbitraires de δ_A et δ'_A.

$\delta'_A = \delta_A = -5$

	33,5°	25°	3°	— 16°	ΔH	ΔH'
K_1	0,8	0,96	1,53	2,37	— 3,4 Kcal	
K'_1	0,15	0,24	0,57	1,33		— 6,8 Kcal

$\delta'_A = -3,5$ $\quad \delta_A = -5$

	33,5°	25°	3°	— 16°	ΔH	ΔH'
K_1	0,57	0,59	0,67	0,45		
K'_1	0,38	0,61	1,63	3,15		— 6,7 Kcal

$\delta'_A = \delta_A = -4$

	33,5°	25°	3°	— 16°	ΔH	ΔH'
K_1	0,52	0,6	0,87	1,11	— 2,34 Kcal	
K'_1	0,43	0,6	1,23	2,59		— 5,5 Kcal

$\delta'_A = -5$ $\quad \delta_A = -4$

	33,5°	25°	3°	— 16°	ΔH	ΔH'
K_1	0,66	0,8	1,28	1,97	— 3,4 Kcal	
K'_1	0,29	0,4	0,2	1,7		— 5,7 Kcal

On constate que quelles que soient les valeurs de δ_A et δ'_A on trouve $|\Delta H'| > |\Delta H|$. En outre les valeurs de δ'_A nettement inférieures à δ_A sont certainement à exclure puisque ce cas conduit à une variation anormale des constantes. En effet, pour $\delta'_A = -3,5$ et $\delta_A = -5$ on trouve à 16 °C une valeur de K_1 inférieure aux valeurs de cette constante obtenues à des températures plus élevées.

Conclusion.

Dans le cadre de l'hypothèse de solutions idéales associées et dans l'approximation de non perturbation des bouts de chaînes, que nous avons justifiée précédemment, l'étude du triméthyl-223-pentanol-3 montre qu'il est possible de rendre compte des variations du déplacement chimique à l'aide d'un seul modèle d'équilibres monomère-dimère. Cependant, dans l'hypothèse de perturbations de constantes d'écran indépendantes de la température, il est nécessaire d'admettre la coexistence d'un équilibre monomère-dimère ouvert et d'un équilibre monomère-dimère cyclique. Étant donné la précision relativement faible avec laquelle sont déterminées constantes d'équilibres et perturbations, on se heurte à une indétermination. Néanmoins, on peut penser que les perturbations δ_A et δ'_A sont voisines l'une de l'autre et comprises entre — 4 et — 5 ppm, la somme des constantes d'équilibres K_1 et K'_1 est trouvée égale à 1,2 à 25 °C.

Note: Appareils et produits chimiques.

Le spectromètre que nous avons utilisé est un Varian A.60 muni d'un dispositif de variation thermique.

Les produits chimiques sont de provenance Prolabo Eastman Kodak ou Fluka, ils sont distillés et desséchés sur tamis moléculaires Merck.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. T. Arnold et M. E. Packard. — *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
(2) U. Liddel et N. F. Ramzey. — *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
(3) P. Huyskens, Th. H. Zeegers et J. F. Capart. — *Bull. Soc. chim. Belge*, 1959, **68**, 515.
(4) Th. Hyuskens, Th. H. Zeegers, P. Huyskens et P. Van Tiggelen. — *Bull. Soc. chim. Belge*, 1961, **70**, 386.
(5) G. Mavel. — *J. de Physique et le Radium*, 1959, **20**, 834.
(6) C. Reid et T. M. Connor. — *Hydrogen Bonding*, p. 80, Pergamon Press 1959.
(7) Von J. Granacker. — *Helvetica Phys. Acta*, 1961, **34**, 272.
(8) J. C. Davis, K. S. Pitzer et C. N. R. Rao. — *J. phys. Chem.*, 1960, **64**, 1744.
(9) J. C. Davis Jr. — *U. S. At. Energy Comm. UCRL*, 1959, **3**, 76, 8909.
(10) W. Drinkard et D. Kivelson. — *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 1494.
(11) G. Mavel. — *Thèse*, Paris, 1961.
(12) W. Saunders et J. B. Hyne. — *J. chem. Phys.*, 1958, **29**, 1319.

(13) E. D. Decker, U. Liddel et J. N. Shoolery. — *J. mol. Spectroscopy*, 1958, **2**, 1.
(14) Lussan. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1961.
(15) B. Lemanceau, C. Lussan et N. Souty. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 148.
(16) C. Lussan. — *J. Chim. phys.*, 1963, p. 1100.
(17) H. MacConnell. — *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, 430.
(18) H. S. Gutowsky, S. W. MacCall et C. P. Slichter. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 279.
(19) H. S. Gutowsky et A. Saika. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 1689.
(20) R. Mecke. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161.
(21) N. D. Coggesgall et E. L. Saier. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5414.
(22) I. Prigogine et R. Defay. — Éditions Desœr Liège, 1950.
(23) J. Villepin, P. Saumagne et M. L. Josien. — *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **259**, 365.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 2e trimestre 1967. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Imprimé en France.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DU TRIETHYLCARBINOL

MODELE D'ASSOCIATION EN CHAINE A CONSTANTES D'EQUILIBRE DECROISSANTES

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1967, **64**, n° 6, p. 1030.

N° 100. — ESSAIS DE DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ASSOCIÉE DES SOLUTIONS ALCOOLIQUES EN SOLVANT INERTE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

II. — Étude du triéthylcarbinol. Modèle d'association en chaînes à constantes d'équilibres décroissantes.

par Jacques BIAIS, Bernard LEMANCEAU et Claude LUSSAN.

[*Institut de Magnéto-Chimie « Brivazac » 33-Pessac.*]

(*Manuscrit reçu le* 21.12.66.)

SOMMAIRE

L'étude du déplacement chimique du triéthylcarbinol en fonction de la concentration et de la température montre qu'il est possible d'interpréter les résultats obtenus à l'aide d'un modèle d'association à constantes décroissantes suivant la loi simple $K_{i+1} = \beta K_i$ pour $i \geqslant 2$ et avec $\beta = cte$. Nous trouvons à 25 °C $K_1 = 3{,}25$ $K_2 = 9{,}25$, $\beta = 0{,}7$, $\delta_A = -3{,}8$ ppm, $\Delta H_1° = -4{,}3$ Kcal, $\Delta H_2° = -5$ Kcal. Modèle et résultats sont discutés d'un point de vue thermodynamique.

SUMMARY

In order to interpret the temperature and concentration dependence of the chemical shift variation of triethylcarbinol it is possible to use an association model characterized by constants which decrease according to the law $K_{i+1} = \beta K_i$ for $i \geqslant 2$ and with $\beta = cst$. At 25 °C we find $K_1 = 3{,}25$, $K_2 = 9{,}25$, $\beta = 0{,}7$, $\delta_A = -3{,}8$ ppm, $\Delta H_1° = -4{,}3$ Kcal, $\Delta H_2° = -5$ Kcal. Model and results are discussed from the point of view of thermodynamics.

I. — Étude du triéthylcarbinol.

Au cours de la première partie de cette étude, nous avons appliqué au triméthyl 223 pentanol 3 un modèle simple monomère dimère et constaté qu'il convenait parfaitement à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous avons choisi d'étudier ensuite le triéthylcarbinol, alcool moins encombré stériquement, en fonction de la dilution dans le tétrachlorure de carbone et de la température. Les courbes de déplacement chimique, obtenues à 25 °C + 5 °C et — 15 °C sont indiquées sur la figure 1, on remarque que les déplacements chimiques sont ici plus importants que dans l'étude précédente, à 25 °C par exemple, on trouvait le déplacement chimique du triméthyl 223 pentanol 3 pur égal à — 1,75 ppm alors que celui du triéthylcarbinol pur est : — 2,75 ppm. On peut dès lors penser que l'association de cet alcool est plus forte et donne lieu à des équilibres plus nombreux.

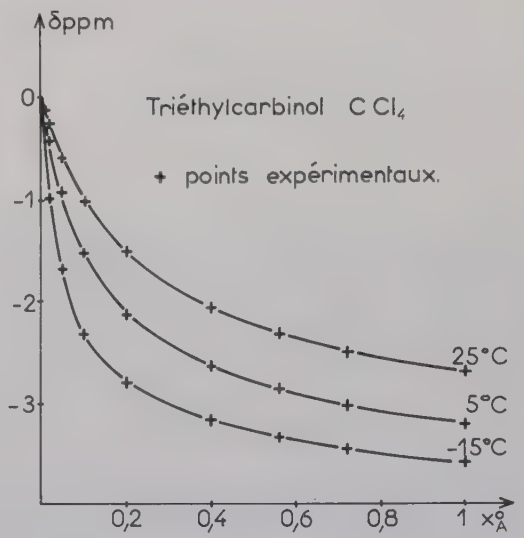


Fig. 1.

A. — *Équilibre monomère dimère.*

Nous avons tenté d'interpréter les résultats de la figure 1 à l'aide de modèles monomères- dimères ouverts, cycliques, ou ouverts et cycliques sans parvenir à un accord acceptable entre courbes

expérimentales et courbes calculées. A titre justificatif, nous donnons sur la figure 2 les courbes expérimentales et les courbes calculées à partir des valeurs du tableau I obtenues dans le cas du modèle monomère dimère ouvert.

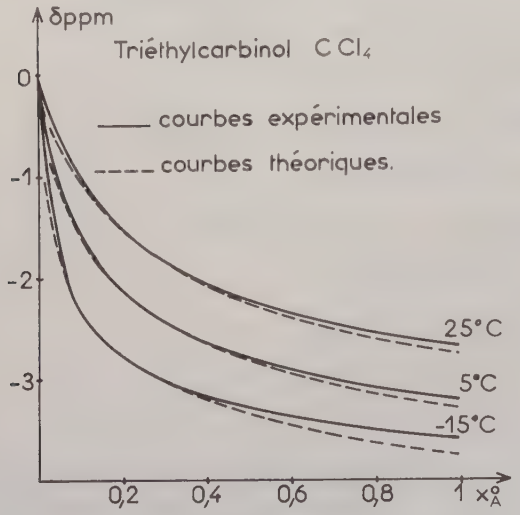


Fig. 2.

TABLEAU I

	K	δ_{Appm}
25 °C	2	— 8,9
+ 5 °C	5	— 8,5
— 15 °C	11	— 8,8

Il faut donc conclure que l'hypothèse d'équilibres mettant uniquement en jeu des dimères n'est pas convenable. L'étude infrarouge (1) de cet alcool révèle d'ailleurs l'existence d'une bande caractéristique de polymères.

B. — *Hypothèse de* Mecke.

Nous supposons que les chaînes sont ouvertes, que les protons des groupements hydroxyles libres résonnent à la fréquence de ceux des molécules monomères et que tous les protons perturbés ont une même perturbation δ_A.

A partir de la formule (3) de la première partie (étude théorique), nous avons calculé une valeur approchée de la constante K de δ_A ainsi que le degré moyen de polymérisation $\frac{x_A^\circ}{N}$. Ces résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

t °C	K	δ_{Appm}	Degré moyen de polymérisation pour $x_A^\circ = 1$
+ 25 °C	7	— 3,46	8
+ 5 °C	12	— 3,87	13
— 15 °C	29	— 4,06	30

La figure 3 représente les courbes théoriques calculées à partir de ces valeurs.

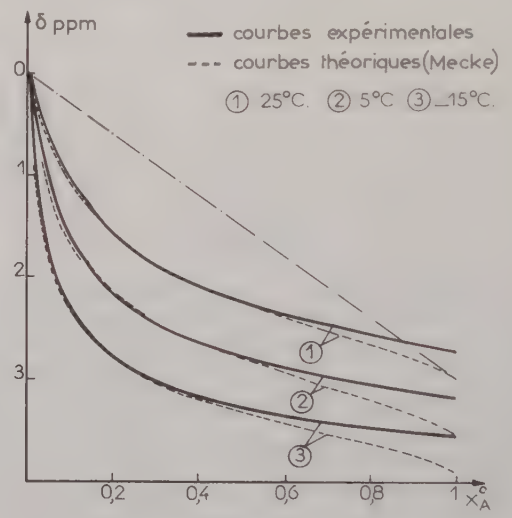


Fig. 3.

Si le domaine de fractions molaires compris entre 0 et 0,6 peut être convenablement interprété, celui entre 0,6 et 1 échappe totalement à une telle tentative puisque le tracé d'une courbe théorique fait toujours apparaître un point d'inflexion dans la région des fortes concentrations (Cf. première partie). Un tel point d'inflexion n'a d'ailleurs jamais été observé expérimentalement ni par nous, ni par d'autres auteurs ayant étudié des mélanges alcools-solvants inertes (2, 3, 4, 5, 6, 7).

Pour cette raison, nous ne tenterons pas d'interpréter les résultats expérimentaux à l'aide du modèle de Coggeshall et Saier.

Il semble donc nécessaire d'entreprendre la recherche de modèles en chaînes en vue de rendre compte des résultats expérimentaux dans l'ensemble du domaine de concentration. Afin d'essayer de dégager le sens dans lequel cette recherche doit être faite, nous avons poursuivi l'étude du modèle de Mecke d'abord à partir de la variation expérimentale du déplacement chimique en fonction de la température (nous montrerons ainsi qu'il n'est

pas possible qu'une partie importante des polymères soit cyclique) et ensuite en examinant la répartition des polymères dans l'hypothèse où il y a coexistence de chaînes et de polymères cycliques. Nous en concluerons que la polymérisation doit être rapidement décroissante, c'est-à-dire que le nombre de polymères d'ordre élevé est beaucoup plus faible que ne le prévoit le modèle de MECKE.

1° *Étude des variations du déplacement chimique en fonction de la température.*

La figure 4 représente la variation du déplacement chimique du triéthylcarbinol en fonction de la température. A coté de chaque courbe est indiquée la fraction molaire à laquelle elle correspond. Cette variation est bien évidemment liée à la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température. Pour comparer ces courbes à des courbes théoriques, nous avons supposé que l'enthalpie de liaison est égale à 5 Kcal. et que K = 7 à 25 °C. Nous avons alors calculé les valeurs de K à quelques températures,

T °C	50 °C	25 °C	0 °C	— 25 °C
K	3,6	7	15	34

valeurs qui nous ont permis d'obtenir les variations de la fonction δ/δ_A en fonction de la température représentées par les courbes de la figure 5 dans le cas où tous les polymères sont ouverts et de la figure 6 dans le cas où tous les polymères sont cycliques.

Les courbes correspondant au domaine des faibles fractions molaires ne sont pas très différentes sur les figures 4, 5 et 6, cependant, la courbe expérimentale correspondant à la fraction molaire 0,01 montre une variation du déplacement chimique en fonction de la température moins importante que celle correspondant aux courbes calculées. On constate, au contraire, dans le domaine des fortes concentrations et plus particulièrement pour l'alcool pur que la variation expérimentale du déplacement chimique en fonction de la température est beaucoup plus importante que dans le cas de courbes calculées. Notons de plus que le désaccord, qualitatif ici, entre courbes calculées et expérimentales est plus important encore dans le cas de chaînes cycliques que dans le cas de chaînes ouvertes. En effet, dans ces deux cas et pour l'alcool pur la fonction $u = \dfrac{\delta}{\delta_A}$ est données par

$$\frac{\delta}{\delta_A} = \frac{K'(K'+2)}{(K'+1)^2} \quad \text{(chaînes cycliques)}$$

et

$$\frac{\delta}{\delta_A} = \frac{K}{K+1} \quad \text{(chaînes ouvertes).}$$

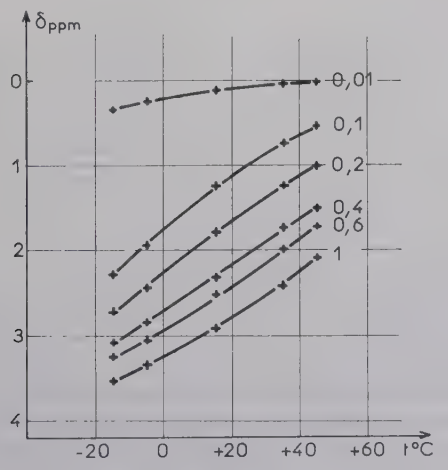


Fig. 4.

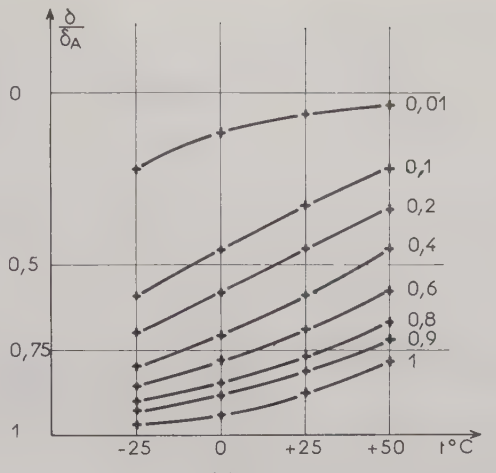


Fig. 5.

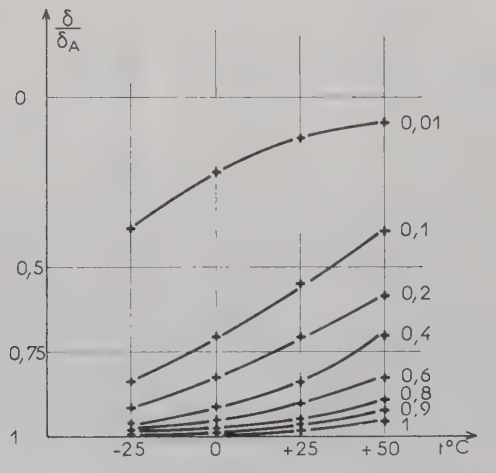


Fig. 6.

Ces deux relations fonction de K′ ou K sont croissantes et tendent vers l'unité, plus rapidement dans le premier cas que dans le second à tel point que pour $K' = K = 10$ ces fonctions valent respectivement $\frac{120}{121}$ et $\frac{10}{11}$. Ceci montre donc que dans l'hypothèse de MECKE aux fortes concentrations la plus grande partie des protons sont des protons perturbés. Dans l'hypothèse où la perturbation δ_A ne dépend pas notablement de la température, le déplacement chimique en fonction de cette variable ne peut être interprété, par un modèle de MECKE dans lequel tous les polymères seraient cycliques.

2° *Étude de la répartition des polymères (modèle de* MECKE).

a) *Toutes chaînes ouvertes ou toutes chaînes cycliques.*

Les relations entre fractions molaires et constantes d'équilibres étant les mêmes dans ces deux hypothèses, la répartition des polymères sera aussi la même. Afin de simplifier les calculs nous avons étudié le cas d'un alcool pur ($x_A^\circ = 1$) avec $K = 10$, valeur voisine de celle trouvée pour le triéthylcarbinol. Ces résultats sont portés dans le tableau III. La variation du nombre de polymères en fonction de l'ordre de polymérisation est donc extrêmement faible, à tel point que plus d'un tiers des particules en équilibre sont des polymères d'ordre supérieur à 11, plus des deux tiers des protons perturbés faisant partie de ces polymères. Il est d'ailleurs théoriquement possible de montrer que pour l'alcool pur ($x_A^\circ = 1$), dans l'hypothèse de MECKE, le nombre de polymères d'ordre i est lié au nombre de polymères d'ordre $(i-1)$ par la relation

$$n_i = \frac{K}{K+1} n_{i-1}$$

La décroissance du nombre de polymères en fonction de l'ordre de polymérisation est donc très lente à partir de valeurs cependant faibles de K.

Ce modèle semble donc conduire à une répartition étonnante des polymères surtout dans le cas d'alcools à molécules stériquement encombrées, et n'être adapté à l'étude générale des alcools puisqu'en effet la proportion calculée de hauts polymères est importante et qu'il y a cependant toujours plus de monomères que de dimères, de dimères que de trimères, etc...

TABLEAU III

$x_A^\circ = 1$, $K = 10$, $N = 0{,}090\,909\,1$

n_1	0,008 244 62	n_1	0,008 244 62
n_2	0,007 513 13	$2n_2$	0,015 026 26
n_3	0,006 830 12	$3n_3$	0,020 490 36
n_4	0,006 209 2	$4n_4$	0,024 836 8
n_5	0,005 647 27	$5n_5$	0,027 233 6
n_6	0,005 131 157	$6n_6$	0,030 789 42
n_7	0,004 665 06	$7n_7$	0,032 655
n_8	0,004 240 96	$8n_8$	0,033 927
n_9	0,003 855 42	$9n_9$	0,034 698
n_{10}	0,003 504 93	$10n_{10}$	0,035 049
n_{11}	0,003 186 30	$11n_{11}$	0,035
$\sum_1^{11} n_i$	0,0590 459	$\sum_{i=1}^{11} in_i$	0,29
$N - \sum_1^{11} n_i$	0,031 863 1	$x_A^\circ - \sum_1^{11} in_i$	0,71

b) *Existence simultanée de chaînes ouvertes et cycliques.*

Nous avons calculé la répartition des polymères (tableau IV) pour une fraction molaire très voisine de 1 : $x_A^\circ = 0{,}997\,6$, la constante d'équilibre de formation des chaînes et la constante d'équilibre de cyclisation des chaînes K_c ayant pour valeur

$$K = 10, \qquad K_c = 5$$

Dans ces conditions le nombre total de polymères en équilibre est $N = 0{,}250$

TABLEAU IV

n_1	0,017 2
$n_2 + n'_2$	0,072
$n_3 + n'_3$	0,049
$n_4 + n'_4$	0,031
$n_5 + n'_5$	0,023 6
$n_6 + n'_6$	0,016 3
$n_7 + n'_7$	0,011 2
$n_8 + n'_8$	0,007 7
$n_9 + n'_9$	0,005 3
$n_{10} + n'_{10}$	0,003 7
$n_{11} + n'_{11}$	0,002 558
$\sum_{i=1}^{11} n_i + n'_i$	0,244 08

La figure 7 représente cette variation (courbe *a*). Nous avons aussi indiqué la variation carrespondant à l'hypothèse toutes chaînes ouvertes (courbe *b*). La comparaison de ces deux courbes montre que la première présente un maximum et est beaucoup plus rapidement décroissante que la seconde. Dans cette hypothèse le nombre de polymères d'ordre

supérieur à 11 représente 2 % du nombre total de particules tandis que dans la précédente, il en représentait 30 %.

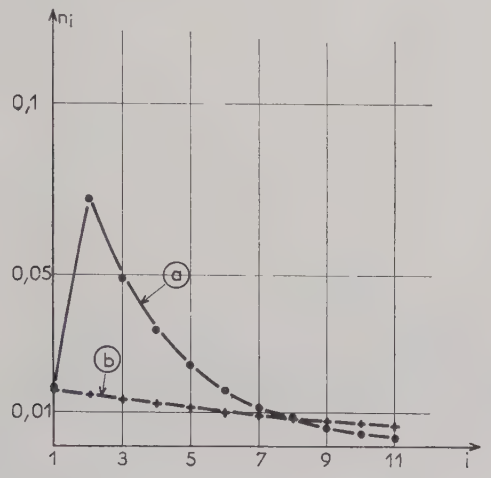


Fig. 7.

Alors que la comparaison des courbes calculées dans les cas où les chaînes sont soit ouvertes soit cycliques est sans équivoque, puisqu'en effet la répartition des polymères est identique dans ces deux hypothèses, on peut ici penser que la disparition du point d'inflexion de la courbe de déplacement chimique est due en partie à l'existence de chaînes cycliques mais en partie aussi à la répartition particulière des polymères à laquelle nous a conduit ce modèle.

3° *Discussion et conclusion.*

Nous avons vu, au cours de cette étude, que les modèles de Mecke ou de Coggeshall et Saier ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus avec le triéthylcarbinol dans l'ensemble du domaine de fractions molaires et plus particulièrement dans la région des fortes concentrations. Rappelons que parmi les hypothèses d'études nous avons supposé qu'en première approximation la perturbation d'un proton engagé dans une liaison hydrogène n'était fonction ni de la concentration ni de la température. Nous avons pu montrer dans ces conditions, qu'il n'est pas possible de supposer que tous les polymères sont cycliques puisque cela conduit, pour l'alcool pur par exemple, à un déplacement chimique pratiquement indépendant de la température. De plus, nous avons constaté qu'en supposant l'existence de polymères cycliques en équilibres avec des polymères ouverts, toutes les constantes de cyclisation étant identiques, la courbe de distribution des polymères est très différente et beaucoup plus rapidement décroissante que celle à laquelle conduit l'hypothèse de Mecke en chaînes toutes ouvertes ou toutes cycliques. On peut dont penser que si, dès l'introduction de chaînes cycliques l'inflexion obtenue sur les courbes calculées s'atténue rapidement, ce résultat est lié à la répartition des polymères. Aussi apparaît-il intéressant d'étudier un modèle qui rende compte d'une décroissance rapide de la polymérisation, sans faire appel à l'existence d'un nombre important de chaînes cycliques.

II. — Modèle d'association introduisant une décroissance des constantes d'équilibres — application au triéthylcarbinol.

A. — *Présentation du modèle.*

Nous ferons ici les mêmes hypothèses que celles émises au début de ce travail et supposerons en outre que seuls des polymères ouverts peuvent exister.

Afin d'obtenir une décroissance relativement rapide du nombre de polymères en fonction de l'ordre il semble indiqué de supposer que les constantes attachées aux différents équilibres sont décroissantes en fonction du degré de polymérisation.

Nous supposerons que cette décroissance des constantes est régie par une loi simple afin de ne pas introduire trop de paramètres indépendants et de pouvoir donner une signification physique à cette variation.

1° *Aspect thermodynamique.*

Nous écrirons les équilibres de la façon suivante :

$$\underset{n_1}{2\mathrm{ROH}} \longleftrightarrow \underset{n_2}{(\mathrm{ROH})_2} \qquad K_1$$

$$\underset{n_2}{(\mathrm{ROH})_2} + \underset{n_1}{\mathrm{ROH}} \longleftrightarrow \underset{n_3}{(\mathrm{ROH})_3} \qquad K_2$$

$$\underset{n_i}{(\mathrm{ROH})_i} + \underset{n_1}{\mathrm{ROH}} \longleftrightarrow \underset{n_{i+1}}{(\mathrm{ROH})_{i+1}} \qquad K_i$$

L'expression de la constante d'équilibre K_i, en fonction des variables thermodynamiques, peut s'écrire :

$$K_i = e^{-\frac{\Delta H^0_i}{RT}} e^{\frac{\Delta S^0_i}{R}}$$

L'étude des fréquences infrarouges νOH des alcools fait apparaître trois bandes distinctes : OH libres, dimères, polymères (10), (11), (12). Ceci a été interprété par l'existence de deux enthalpies de liaison différentes : ΔH_1^0 pour les dimères et ΔH_2^0 pour toutes liaisons polymères.

Nous poserons alors :

$$\Delta H_1^\circ \neq \Delta H_2^\circ = \Delta H_i^\circ$$

et n'introduirons donc une décroissance qu'à partir de K_2.

Dans ces conditions, le rapport de deux constantes successives s'écrit pour $i \geqslant 3$:

$$\beta = \frac{K_i}{K_{i-1}} = e^{\frac{1}{R}(\Delta S_i^\circ - \Delta S^\circ_{i-1})}$$

$\beta < 1$ par hypothèse.

Explicitons les grandeurs ΔS_i° et ΔS°_{i-1}

$$\Delta S_i^\circ = (S_{i+1}^\circ - S_i^\circ) - S_1^\circ$$
$$\Delta S_{i-1}^\circ = (S_i^\circ - S_{i-1}^\circ) - S_1^\circ$$

ce qui conduit à

$$\Delta S_i^\circ - \Delta S_{i-1}^\circ = (S_{i+1}^\circ - S_i^\circ) - (S_i^\circ - S_{i-1}^\circ)$$

Soit a_i tel que :

$$a_i = S_{i+1}^\circ - S_i^\circ$$

Cette grandeur représente la différence d'entropie entre un polymère d'ordre i et le polymère d'ordre $i+1$. Dans l'hypothèse de Mecke par exemple ou $K_i/K_{i-1} = 1$, $a_i = \text{cte}$, la variation d'entropie est donc toujours la même, que l'on passe du monomère au dimère ou du polymère d'ordre i à celui d'ordre $i+1$. Dans les modèles envisagés ici a_i doit être décroissant :

$$\frac{\Delta a_i}{\Delta_i} < 0$$

La diminution des constantes ne doit pas faire tendre K_i vers zéro ce qui conduirait en effet à :

$$\Delta S_i^\circ = (S_{i+1}^\circ - S_i^\circ) - S_1^\circ \to -\infty$$

Cependant, il est à remarquer que pour des valeurs de ΔS_i° inférieures à quelques 20 cal.deg.$^{-1}$ mole^{-1}, la constante est très faible et pratiquement négligeable, par exemple :

avec

$\Delta H_i^\circ = -4{,}2$ kcal
$T = 300$ °K
$\Delta S_i^\circ = -28$ cal/deg/mole $\quad K_i = 10^{-3}$

Il serait intéressant de déduire la fonction $K_i = f(i)$ de l'étude de ΔS_i°. On pourrait en effet espérer atteindre une loi de variation $\Delta S_i^\circ = f(i)$ par la méthode de la thermodynamique statistique. Mais ces méthodes sont actuellement inexploitables dans l'étude des phases condensées d'une part, d'autre part ΔS_i° concerne un état hypothétique de référence, c'est-à-dire le polymère pur à l'état liquide. On pourrait essayer également de trouver une loi qualitative de variation de S_i° analogue à la variation d'entropie des paraffines (à l'état liquide, état hypothétique de référence dans le cas des paraffines solides dans les conditions normales de température et de pression).

Dans cette étude nous avons cherché à déterminer empiriquement une loi de variation des constantes et examiné ensuite si elle est plausible.

Nous supposerons d'abord, au cours d'une première approximation, que le nombre des polymères d'ordre supérieur à l est suffisamment faible pour pouvoir être négligé; ensuite nous envisagerons le cas d'une polymérisation non limitée.

2° *Modèle avec polymérisation limitée.*

Nous appellerons l l'ordre à partir duquel nous négligeons la polymérisation. La loi de décroissance des constantes en fonction de l'ordre de polymérisation peut avoir une forme quelconque, les calculs sont toujours possibles (Cf. Méthodes de calculs).

Une variation simple peut s'écrire :

$$K_1;\ K_2;\ K_{i+1} = \beta K_i \quad \text{pour} \quad i \geqslant 2 \quad \text{avec} \quad \beta = \text{Cte}$$

et

$$0 < \beta < 1$$

d'où :

$$R \log \beta = (S_{i+1}^\circ - S_i^\circ) - (S_i^\circ - S_{i-1}^\circ) = a_i - a_{i-1} = \text{Cte} < 0$$

On peut considérer β comme une valeur moyenne du rapport de deux constantes successives pour $2 < i \leqslant \infty$.

Ceci suppose que l'exploitation de la loi réelle de variation conduise à des résultats peu différents quant à la répartition des polymères et en particulier que la somme des polymères d'ordre supérieur à l reste négligeable.

3° *Modèle avec polymérisation non limitée.*

Il est nécessaire de donner à la fonction de variation une forme particulière permettant de sommer les séries

$$x_\Lambda^\circ = \sum_i i n_i \quad \text{et} \quad N = \sum_i n_i$$

Le modèle suivant satisfait à cette nécessité.

$$K_1;\ K_2;\ K_{i+2} = \beta_i K_2 \quad \text{pour} \quad i \geqslant 1$$

avec

$$\beta_i = \beta'^{\frac{i+1}{i}} \qquad \beta' = \text{Cte} \qquad 0 < \beta' < 0{,}5$$

Nous n'avons pas appliqué ce modèle à des résultats expérimentaux mais avons tracé des courbes théoriques (fig. 8).

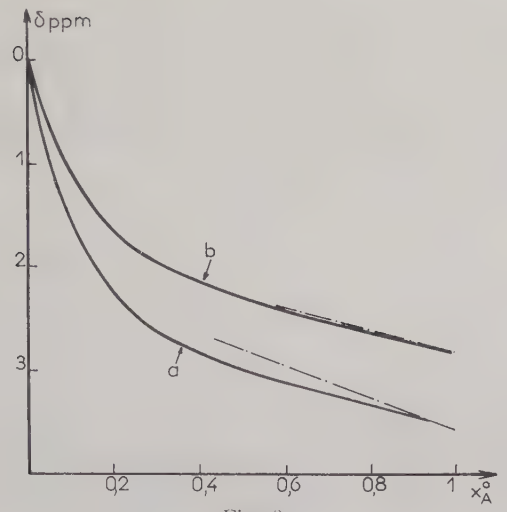


Fig. 8.

La courbe (*a*) représente le cas où $\beta' = 0{,}4$, $K_1 = 2$, $K_2 = 20$.

La courbe (*b*) a été tracée pour $\beta' = 0{,}1$, $K_1 = 2$, $K_2 = 20$.

Il est à noter qu'alors le point d'inflexion subsiste nettement sauf dans le cas où β' est extrêmement faible (0,1) ce qui revient à arrêter, dans les calculs, la polymérisation à un ordre peu élevé. Un calcul simple permet de montrer en effet que pour un nombre de particules monomères donné, le nombre de polymères d'ordre 10 est 10^6 fois plus faible dans ce modèle avec $\beta' = 0{,}1$ que dans le cas du modèle MECKE.

Ceci justifie à posteriori l'essai d'interprétation avec limitation de la polymérisation à un ordre l.

B. *Application à l'étude du triéthylcarbinol.*

Nous avons étudié cet alcool à l'aide du modèle

$$K_1;\ K_2;\ K_{i+1} = \beta K_i$$
$$\beta = \text{Cte}, \quad 0 < \beta \leqslant 1, \quad 2 \leqslant i < l$$

Nous verrons, dans les méthodes de calcul, que n_i peut s'écrire :

$$n_i = \beta.\beta^2.\beta^3 \ \ldots \ \beta.^{i-3}K'_1K'_2{}^{i-2}n_1$$

Le rapport du nombre de polymères d'ordre i (dans notre hypothèse) au nombre de polymères d'ordre i dans l'hypothèse de constantes toutes identiques (c'est-à-dire $\beta = 1$) est donc égal à

$$\beta.\beta^2.\beta^3 \ldots \beta^{i-3}$$

Dans les calculs nous choisissons l de telle sorte que :

$$\beta.\beta^2.\beta^3 \ldots \beta^{i-3} < 10^{-6}$$

Nous avons négliger la polymérisation à partir de $l = 14$.

Le tableau V consigne les résultats. Les courbes théoriques et expérimentales sont tracées sur la figure 9 où est aussi portée, pour mémoire, une courbe obtenue dans l'hypothèse de MECKE.

TABLEAU V

	K_1	K_2	β	δ_{Appm}	Degré moyen de polymérisation pour $x_A^\circ = 1$
+ 25 °C	3,25	9,25	0,7	— 3,8	(3,4)
+ 5 °C	5	16	0,6	— 4,44	(3,6)
— 15 °C	10	34	0,8	— 4,4	(5,4)
	$-\Delta H_1^\circ$ 4,3 kcal	$-\Delta H_2^\circ$ 5 kcal	$\Delta S_1^\circ \simeq \Delta S_2^\circ = -12$ cal		

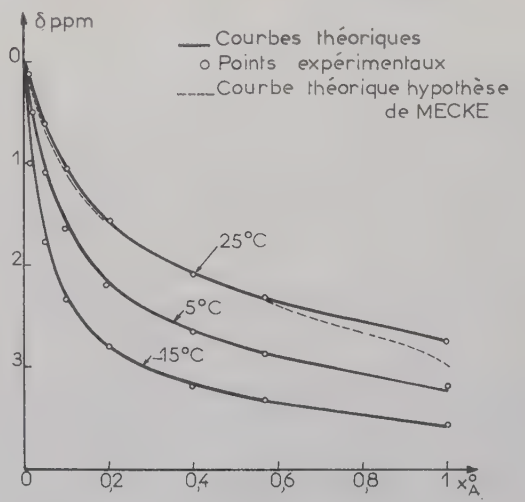


Fig. 9.

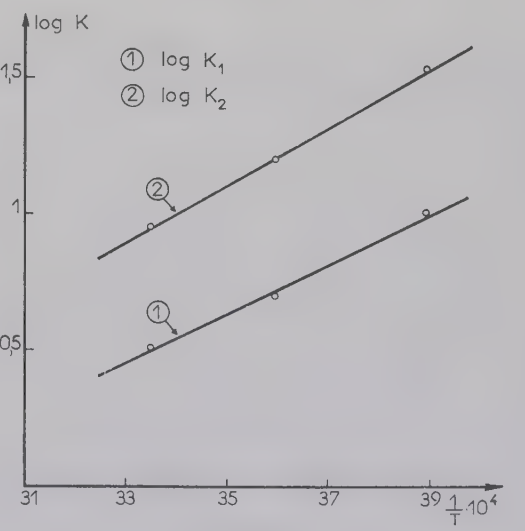


Fig. 10.

La figure 10 représente les fonctions $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Il faut insister sur le fait que c'est le calcul qui fournit les valeurs des paramètres de la courbe $\delta = f(x_A{}^o)$ et qu'en particulier il conduit à des valeurs de K_1 inférieures à celles de K_2 à toutes températures (cf. Méthodes de calcul).

Discussion.

L'accord dans tout le domaine de fractions molaires, entre les courbes théoriques et expérimentales de déplacement chimique, est très satisfaisant.

On constate évidemment, sur la courbe calculée, la disparition du point d'inflexion.

Les fonctions $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont linéaires.

Il faut cependant noter que si l'on se réfère à leur signification physique, β et δ_A devraient dépendre peu de la température. La variation de ces grandeurs est cependant relativement faible compte tenu de l'incertitude liée à leur détermination. L'imprécision sur le degré moyen de polymérisation est assez grande puisqu'il est calculé à partir des valeurs de δ_A.

Conséquences thermodynamiques de la valeur de β.

Les grandeurs K_1, K_2, β, $\Delta H_1{}^o$, $\Delta H_2{}^o$ étant connues, il est intéressant d'en déduire la variation de $S_i{}^o$ en fonction de i; β étant constant on pourrait craindre en effet qu'elle soit anormale.

Rappelons l'expression de β :

$$R \log \beta = a_i - a_{i-1} = \Delta a$$

La quantité a_i décroît régulièrement de Δa quand on passe du polymère d'ordre i au polymère d'ordre $i + 1$ (fig. 11).

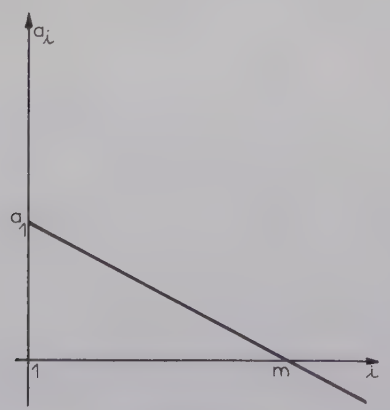


Fig. 11.

Lorsque i est suffisamment grand, Δa est égal à $\frac{d^2S_i}{d_i{}^2}$, Δa étant négatif la concavité de la courbe $S_i = f(i)$ est tournée vers les S_i négatifs (fig. 12). Après être passées par un maximum les entropies décroissent.

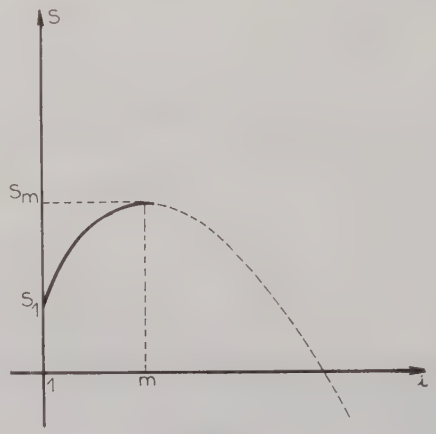


Fig. 12.

Il convient donc de s'assurer que la partie décroissante de cette courbe est située dans un domaine suffisamment éloigné de l'intervalle $2 < i < l$, l étant l'ordre de polymérisation maximum envisagée pour le triéthylcarbinol ($l = 14$).

Appelons m l'ordre du polymère pour lequel l'entropie Sm est maximum, alors $a_m = 0$.

La droite $a_i = f(i)$ ayant pour équation (origine pour $i = 1$) :

$$a_i = \Delta a(i - 1) + a_1$$

nous pouvons écrire pour $i = m$, $a_m = 0$

$$\Delta a(m - 1) = -a_1 \qquad m = \frac{-a_1}{\Delta a} + 1$$

Les grandeurs déterminées (tableau 5) permettent de calculer Δa et $\Delta S_1{}^o$. Afin d'atteindre la valeur de a_1, c'est-à-dire m, il est nécessaire de connaître $S_1{}^o$. Par analogie avec les entropies connues de certaines molécules ([8]) (n Butane = 54,9 cal/degré/mole; n Décane = 102 cal/degré/mole) $S_1{}^o$ est vraisemblablement compris entre 50 et 100 cal/degré/mole.

A partir des résultats du tableau nous obtenons :

$\Delta S_1{}^o = -12$ cal/degré/mole,
$\Delta a = -0{,}7$ cal/degré/mole,

Si $S_1{}^o = 50$ cal/degré/mole,

$a_1 = 33$ cal/deg./mole → $\boxed{m = 55}$

Si $S_1{}^o = 100$ cal/degré/mole,

$a_1 = 88$ cal/deg./mole → $\boxed{m = 126}$

donc :

$$m \gg l$$

La figure 13 représente les entropies S°_i ainsi calculées pour

$S_1^{\circ} = 50$ cal/degré/mole (courbe *a*).
$S_1^{\circ} = 100$ cal/degré/mole (courbe *b*).

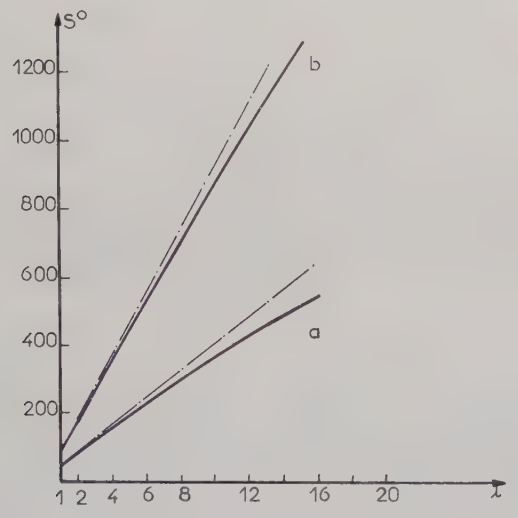


Fig. 13.

On constate que la variation de S°_i a même allure que celle des paraffines ([9]). *La valeur de* β *est donc thermodynamiquement acceptable.*

Conclusion.

Dans le cadre des hypothèses indiquées au début de ce travail, en particulier dans celle d'une association en chaînes ouvertes seulement et sans préjuger des résultats que pourraient donner d'autres lois de décroissance des constantes à étudier, on peut dégager des résultats présents les points suivants :

— Les équilibres existant dans les solutions de la plupart des alcools ne sauraient mettre en jeu des quantités importantes de polymères d'ordre élevé (dans nos calculs la polymérisation du triéthylcarbinol a pu être négligée à partir de l'ordre 15).

— Les courbes de déplacement chimique du triéthylcarbinol sont convenablement représentées à l'aide de constantes d'équilibre décroissantes à partir de K_2, le rapport de deux constantes successives étant en moyenne de $\beta = K_i/K_{i-1} = 0{,}7$.

— Il est remarquable qu'un léger écart négatif à une loi de variation linéaire des entropies des différents polymères entraîne un degré de polymérisation beaucoup plus faible que dans l'hypothèse de Mecke.

Conclusion générale.

Au cours de l'ensemble de cette étude, nous avons montré que les protons hydroxyliques des bouts de chaîne sont certainement perturbés et n'ont pas le même déplacement chimique que ceux des particules monomères; cependant, l'ordre de grandeur relativement faible de cette perturbation par rapport à celle d'un proton engagé dans une liaison hydrogène permet de la négliger en première approximation.

Nous nous sommes ensuite attachés à étudier deux alcools en solution dans le tétrachlorure de carbone depuis la solution diluée jusqu'à l'alcool pur. Nous avons vu que l'association du triméthyl 223 pentanol 3, alcool très encombré, ne conduit certainement pas à un nombre important de polymères au delà de l'ordre deux. Il nous a cependant fallu, pour rendre compte des résultats expérimentaux dans l'hypothèse de perturbations δ_A indépendantes de la température, supposer l'existence simultanée de dimères ouverts et cycliques.

Par contre, la polymérisation en chaîne du triéthylcarbinol est certaine. Les modèles de Mecke et de Coggeshall et Saier se sont cependant révélés inaptes à rendre compte des résultats expérimentaux aux fortes concentrations. Nous avons été amenés à étudier un modèle introduisant une décroissance rapide de la polymérisation. Il est important de noter ici que le nombre minimum de paramètres que nous avons dû introduire K_1, K_2 β, δ_A ne permet pas de déterminer ceux-ci avec précision; de plus, en considérant les résultats de notre étude du triméthyl 223 pentanol 3 et les résultats d'autres techniques ([12, 13]), l'hypothèse des chaînes toutes ouvertes ne doit pas être tenue pour confirmée. Mais nous pouvons conclure que la majorité des polymères sont ouverts, que la constante de trimérisation est supérieure à la constante de dimérisation lorsque le facteur stérique n'est pas trop important et enfin qu'il n'existe certainement pas un nombre important de polymères d'ordre élevé. Nous avons pu rendre compte des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle d'autoassociation comportant deux constantes indépendantes de dimérisation et de trimérisation et une loi de décroissance des constantes d'ordres supérieurs reliée à une variation non linéaire des entropies des polymères, loi qui pourrait être modifiée ou précisée par des études ultérieures au moins dans la mesure où l'on pourrait s'affranchir

de certaines hypothèses et en particulier de celles concernant les perturbations δ_A, l'importance de l'effet de solvant et l'écart de la solution à l'idéalité.

Ce travail a été exécuté dans le cadre du groupe de Recherches Coopératives sur Programme : CNRS, RCP n° 1 : « Interactions moléculaires ».

APPENDICE

Méthodes de calcul.

A. — *Cas où la polymérisation est négligée à partir de l'ordre l.*

1° *Étude d'une courbe expérimentale. Calcul des constantes.*

Considérons les équilibres :

$$\begin{array}{lll} 2\,ROH \leftrightarrows (ROH)_2 & & K_1 \\ \underset{n_1}{(ROH)_2} + \underset{n_1}{ROH} \leftrightarrows \underset{n_2}{(ROH)_3} & & K_2 \\ \underset{n_2}{\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots} & & \\ \underset{n_i}{(ROH)_i} + \underset{n_1}{ROH} \leftrightarrows \underset{n_{i+1}}{(ROH)_{i+1}} & & K_i \end{array}$$

Nous supposerons que $K_1 = \beta K_{i-1}$ à partir de $i = 3$ avec β = constante.

$$0 < \beta < 1$$

En posant

$$K_1 \frac{n_1}{p} = K'_1$$

$$K_2 \frac{n_1}{p} = K'_2 \qquad (1)$$

Les grandeurs

$$N = \sum_{i=1}^{l} n_1 \qquad \text{et} \qquad x_A{}^o = \sum_{i=1}^{l} i n_i$$

peuvent être mises sous la forme :

$$N = n_1[1 + K'_1(1 + K'_2 + \beta K'^2_2 + \beta^3 K'^3_2 + \cdots + \beta\beta^2 \cdots \beta^{i-3} K'^{i-2}_2 + \cdots)]$$

$$x_A{}^o = n_1[1 + K'_1(2 + 3K'_2 + 4\beta K'^2_2 + 5\beta^3 K'^3_2 + \cdots + i\beta\beta^2 \cdots \beta^{i-3} K'^{i-2}_2 + \cdots)]$$

d'où :

$$N = x_A{}^o \frac{1 + K'_1 Q}{1 + K'_1 D}$$

avec :

$$Q = 1 + K'_2 + \beta K'^2_2 + \cdots + \beta\beta^2 \cdots \beta^{i-3} K'^{i-2} + \cdots$$

$$D = 2 + 3K'_2 + 4\beta K'^2_2 + \cdots + i\beta\beta^2 \cdots \beta^{i-3} K'^{i-2}_2 + \cdots$$

En se souvenant que le déplacement chimique est lié à N par la relation :

$$\delta = \frac{x_A{}^o - N}{x_A{}^o} \delta_A \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad N = x_A{}^o R \qquad (3)$$

avec $R = \dfrac{\delta_A - \delta}{\delta_A}$ nous pouvons obtenir de (2) et (3) :

$$K'_1 = \frac{1 - R}{RD - Q}$$

2° *Recherche de la solution* K_1, K_2, β, δ_A :

a) β et δ_A sont supposés connus. Le choix d'un point de la courbe expérimentale de déplacement chimique fixe les valeurs de $x_A{}^o$ et δ.

A toute valeur de K'_2 l'équation (1) fait correspondre des valeurs de K'_1. Les relations établies permettent de calculer K_1 et K_2 et de tracer ainsi une courbe $K_1 = f(K_2)$. Chaque point de cette courbe représente un couple K_1K_2 compatible avec les valeurs de $x_A{}^o$ et δ choisies.

Ce même calcul, mené pour plusieurs points expérimentaux, conduit alors à un faisceau de courbes $K_1 = f(K_2)$ qui se coupent en un point (Fig. 14). Ce point est la solution cherchée en K_1 et K_2.

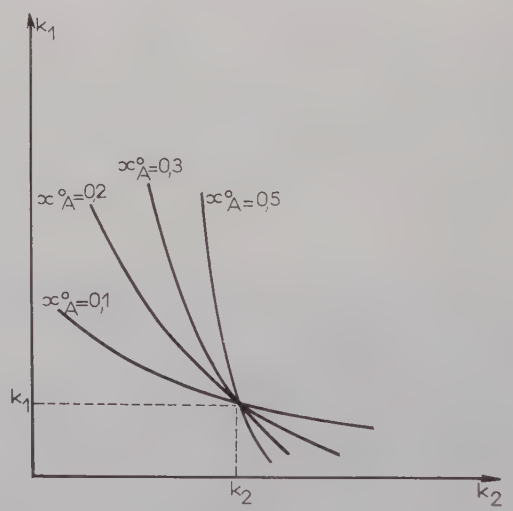


Fig. 14.

b) β et δ_A n'étant pas connus, il est nécessaire de tracer plusieurs faisceaux pour des essais différents de couples β et δ_A.

On considérera que l'essai des valeurs de β et δ_A est satisfaisant lorsque les courbes $K_1 = f(K_2)$ se coupent dans un petit domaine tel que K_1 et K_2 soient déterminées à 0,2 près (fig. 15).

Il est alors intéressant, à partir des valeurs ainsi déterminées de K_1,K_2,β, δ_A, de calculer le déplacement chimique pour toute valeur de $x_A{}^o$.

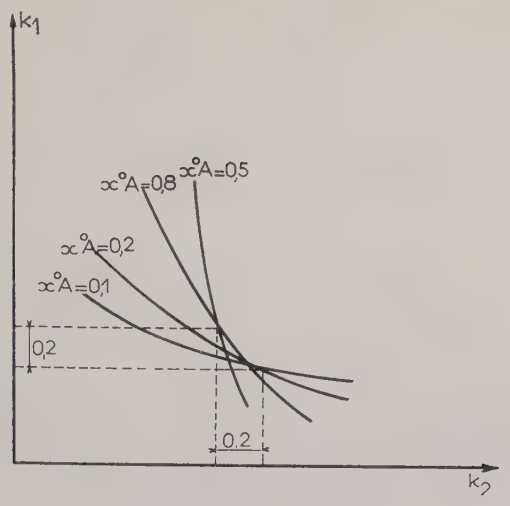


Fig. 15.

3° *Tracé d'une courbe théorique.*

Posons $x_1 = \frac{n_1}{P}$ (fraction molaire en monomère), les relations (1) et (2) du paragraphe précédent permettent d'écrire :

$$N = n_1[1 + K_1x_1(1 + K_2x_1 + \beta x_1^2K_2^2 + \beta^3x_1^3K_2^3 + \cdots)]$$
$$x_A^\circ = n_1[1+K_1x_1(2+3K_2x_1+4\beta x_1^2K_2^2+5\beta^3x_1^3K_2^3+\cdots)] \quad (5)$$

$$N = \frac{1 + K_1x_1Q(x_1)}{1 + K_1x_1D(x_1)}\, x_A^\circ \quad (6)$$

$$Q(x_1) = 1 + K_2x_1 + x_1^2K_2^2 + \cdots$$

avec $$D(x_1) = 2 + 3K_2x_1 + 4x_1^2K^2 + \cdots$$

On peut montrer que :

$$x_1 = \frac{x_A^\circ}{[1 + K_1x_1Q(x_1)]x_A^\circ + (1 - x_A^\circ)[1 + K_1x_1D(x_1)]} \quad (7)$$

Une méthode d'itération permet alors de déterminer x_1 compris entre 0 et 1 (x_1 est une fraction molaire) qui satisfait à la relation (7).

Toutes les grandeurs K_1, K_2, β, δ_A, x_A° étant connues, la relation (6) permet de calculer N, donc le déplacement chimique :

$$\delta = \frac{x_A^\circ - N}{x_A^\circ}\,\delta_A$$

B. — *Cas d'une association non limitée.*

Les calculs sont identiques à ceux exposés au paragraphe A. Il convient cependant de donner à la loi de décroissance des constantes une forme telle que les séries $N = \sum_i n_i$ et $x_A^\circ = \sum_i in_i$ soient facilement sommables.

Le modèle donné en exemple au paragraphe A-3 satisfait à cette condition.

Remarque: Dans tous les cas les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur IBM 1620 (*).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Dos Santos, P. Pineau et M. R. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1965, p. 628.
(2) C. Lussan. — *J. Chim. phys.*, 1963, p. 1100.
(3) B. Lemanceau, C. Lussan et N. Souty. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 148.
(4) M. Martin et F. Merail. — *C. R.*, 1959, **246**, 1994.
(5) M. Martin. — *Thèse*, Paris, 1962.
(6) C. Reid et T. M. Connor. — *Hydr. Bonding*, p. 80, Pergamon Press.
(7) W. Saunders et J. B. Hyne. — *J. chem. Phys.*, 1958, **29**, 1319.
(8) Huffmann, G. S. Parks et M. Barmore. — *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 3876.
(9) J. Errera et P. Mollet. — *Nature*, 1936, p. 882.
(10) K. J. Fox et A. E. Martin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **162** *A*, 419.
(11) F. A. Smith et E. C. Creitz. — *J. Res. Natl. Bur. Stand* 1951, **46**, 145.
(12) J. Dos Santos, P. Pineau et J. Lascombe. — *J. Chim. phys.* (à paraître).
(13) L. Raczy. — *Thèse*, Lille, 1966.

(*) Nous remercions M. Andrieux qui nous a initié à la programmation et au fonctionnement de l'ordinateur.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 2e trimestre 1967. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Imprimé en France.

TROISIEME PARTIE

MODELES D'ASSOCIATION TENANT COMPTE DE LA DIFFERENCE DE TAILLE DES PARTICULES EN EQUILIBRE

I - INTRODUCTION

Au cours des deux premières parties de ce travail, nous avons été amenés à considérer les hypothèses essentielles suivantes :

- La solution peut être représentée à l'aide du modèle des solutions idéales(*) associées de Prigogine (15). Les constantes d'équilibre sont exprimées en fonction des fractions molaires.
- Le phénomène d'échange est bien représenté par la loi de Gutowsky (20).
- Il n'existe qu'une perturbation δ_A pour tous les protons perturbés, perturbation qui est en outre indépendante, en première approximation, de la température et de la dilution.

Malgré les conclusions auxquelles nous sommes parvenus, il apparait intéressant de remettre en question la première hypothèse relative à la nature des solutions.

Gee et Treloar (1) d'une part, Meyer et Lundemann (2, 3) d'autre part, ont en effet mis en lumière dans le domaine des solutions de polymères, l'influence de la différence de taille des particules sur les écarts de ces solutions aux lois des solutions idéales. En outre, l'influence du milieu sur les constantes d'association donneur-accepteur a été signalée ou étudiée par de nombreux auteurs (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14).

Après un bref résumé des théories des solutions nous serons amenés à exprimer les constantes d'équilibre en fonction des fractions volumiques. Nous appliquerons ce formalisme à l'étude de quelques alcools, étude qui nous conduira à proposer un nouveau modèle de solutions.

(*) Nous conservons les termes de solutions idéales, consacrés par l'usage pour désigner le modèle de Prigogine, bien que nous appliquions ce modèle à l'ensemble du domaine de concentration.

II - SOLUTIONS ASSOCIEES

L'étude de ces solutions dans un large domaine de concentrations à l'aide des lois des systèmes binaires parfaits suppose d'une part, que l'entropie de mélange est donnée par la relation

$$\Delta S_m = -Nk\ (x_A \text{Log}\ x_A + x_B \text{Log}\ x_B) \qquad (1)$$

où x_A et x_B sont les fractions molaires des constituants A et B, et d'autre part que l'enthalpie de mélange est nulle.

$$\Delta H_m = 0$$

La formule (1), déduite des propriétés des systèmes parfaits à l'aide des relations de la thermodynamique phénoménologique peut être aussi obtenue à partir de modèle tel que celui du réseau quasi cristallin. On représente alors la solution par la figure (1). Rappelons que l'on suppose essentiellement que chacune des molécules des constituants A et B occupe une place du réseau et que les intéractions AA, BB et AB sont égales. Les écarts à l'idéalité observés pour certains systèmes peuvent avoir deux origines :

$$\Delta H_m \neq 0$$

$$\Delta S_m \neq -Nk\ (x_A \text{Log}\ x_A + x_B \text{Log}\ x_B)$$

1) Solutions idéales associées

Le mérite revient à Prigogine (15) d'avoir introduit le concept de solutions idéales associées à propos de mélanges acide-base au sens de Lewis. Les écarts aux lois des solutions idéales sont attribués à la formation de complexes associés. Ainsi "le système monomolécules-complexes doit s'approcher d'un système idéal puisque entre ces différentes particules ne s'exercent plus que des intéractions normales".

En négligeant les différences de taille et de forme des particules l'entropie de mélange est de la forme (1) l'enthalpie de mélange est nulle.

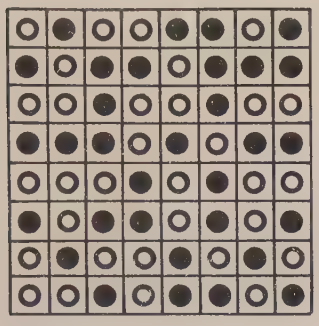


Fig. 1

● Constituant A

o Constituant B

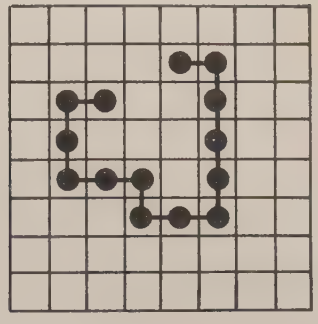


Fig. 3

"segment" de polymère

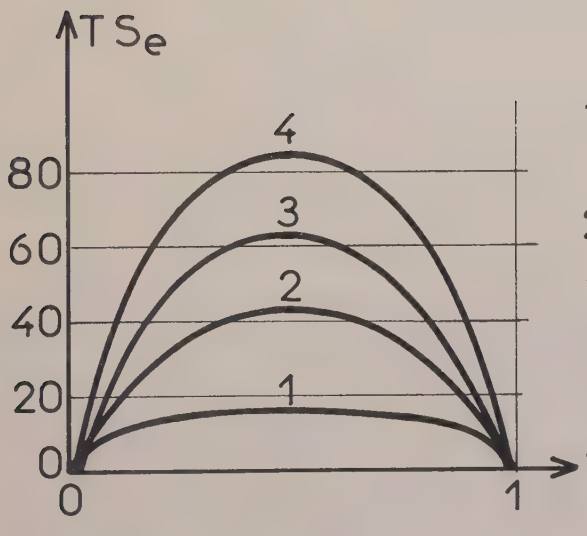


Fig. 2

1. Valérianate de butyle C9 + Benzène.
2. Valérianate de butyle C9 + Br. de propyle.
3. Sébaçate de dibutyle C18 + Benzène.
4. Sébaçate de dibutyle C18 + Br. de propyle

Abcisse: titre de valérianate ou de sébaçate.

2) Modèle tenant compte des différences de dimension des particules

Les premiers travaux sur les solutions de polymères (2) montrèrent l'importance du terme entropique, l'influence de la différence de longueur des chaînes sur l'entropie d'excès pouvant être illustrée par la figure (2) empruntée aux travaux de Meyer (2). Il est alors apparu indispensable de calculer une expression de l'entropie de mélange permettant de rendre compte des données expérimentales. Les théories générales des solutions ont été développées successivement par Scatchard (16) Hildebrand, Scott (17), Huggins (18) et Flory (19). Nous résumerons les travaux de Flory sur les solutions des polymères, travaux élaborés à partir du modèle du réseau quasi cristallin.

Une molécule de polymère est représentée au sein de la solution comme l'indique la figure (3). Cette molécule est considérée comme constituée de x segments chacun étant équivalent en taille à une molécule de solvant. Segment de polymère et molécule de solvant peuvent être échangés dans le réseau. Flory calcule l'entropie configurationnelle totale de la solution provenant du nombre de manières d'arranger les molécules de solvant et de polymères, en choisissant pour état de référence :

- n_1 molécules de solvant pur.
- n_2 molécules du polymère pur parfaitement ordonnées c'est-à-dire dans un arrangement cristallin.

Les molécules de polymères sont introduites successivement dans le réseau de nombre de coordination z, constitué de $n_o = n_1 + xn_2$ cellules. En supposant ces polymères absolument flexibles Flory obtient l'expression suivante de l'entropie de configuration :

$$S_c = -k\left\{n_1 \text{ Log } \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \text{ Log } \frac{n_2}{n_1 + xn_2} - n_2(x-1)\left[\text{Log } (z-1)-1\right]-n_2 \text{Log } 2\right\} \quad (2)$$

La contribution de l'entropie de désorientation des polymères correspondant au passage de l'état cristallin parfaitement ordonné, pris comme référence, à l'état liquide est donnée par

$$\Delta S_{dés} = k\, n_2 \,\text{Log}\, \frac{x}{2} + k\, n_2\, (x-1) \left[\text{Log}\, (z-1) - 1 \right] \qquad (3)$$

La variation d'entropie au cours du mélange de n_1 molécules de solvant et de n_2 molécules de polymères à l'état liquide, de telle sorte que les états de référence sont les liquides purs, est obtenue par différence des expressions (2) et (3).

$$\Delta S_m = S_c - \Delta S_{dés} = -k \left(n_1 \,\text{Log}\, \frac{n_1}{n_1 + x\, n_2} + n_2 \,\text{Log}\, \frac{x\, n_2}{n_1 + x\, n_2} \right) \quad (4)$$

La relation (4) est identique à la relation (1) si les molécules des constituants 1 et 2 sont identiques en dimensions c'est-à-dire si $x = 1$. La relation (1) apparait donc comme un cas particulier de la relation (4).

3) Application de ces résultats à l'autoassociation des alcools

En adoptant les notations suivantes :

- $\overline{V}_s$ = volume molaire partiel du solvant
- $\overline{V}_a$ = volume molaire partiel de l'alcool sous forme monomère.
- n_i = nombre de polymères d'ordre i
- ℓ = valeur maximale de i

et en supposant :

- $\overline{V}_s = V_s$ indépendant du titre
- $\overline{V}_a = V_a$ indépendant du titre
- le volume occupé par un polymère d'ordre i égal à i fois le volume occupé par un monomère

l'extension de la relation (4) à l'entropie de mélange de ℓ solutions de polymères prises à l'état liquide pur, et des n_s molécules de solvant pur conduit à (25) :

$$\Delta S_m = -k \left(n_s \text{ Log } \phi_s + \sum_{i=1}^{i=\ell} n_i \text{ Log } \phi_i \right)$$

où ϕ_s et ϕ_i sont les fractions volumiques du solvant et des polymères d'ordre i définies par :

$$\phi_s = \frac{n_s V_s}{n_s v_s + \sum_i i n_i V_a} \qquad \phi_i = \frac{i n_i V_a}{n_s V_s + \sum_i i n_i V_a}$$

La solution étant supposée athermique l'enthalpie libre de mélange devient :

$$\Delta G_m = kT \left[n_s \text{ Log } \phi_s + \sum_{i=1}^{i=\ell} n_i \text{ Log } \phi_i \right]$$

Relation qui permet d'obtenir immédiatement les potentiels chimiques des différentes espèces en présence (25).

$$\mu_s - \mu_s^* = RT \left[\text{Log } \phi_s + 1 - \frac{(n_s + \sum n_i) V_s}{n_s V_s + \sum i n_i V_a} \right]$$

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \left[\text{Log } \phi_i + 1 - \frac{i(n_s + \sum n_i) V_a}{n_s V_s + \sum i n_i V_a} \right]$$

où μ_i^* et μ_s^* sont les potentiels chimiques des constituants purs. La considération d'équilibres entre particules d'ordre i+1, i et 1 selon le schéma suivant :

$$A_i + A_1 \rightleftharpoons A_{i+1}$$

conduit à la relation :

$$-(\mu^{*}_{i+1} - \mu^{*}_{i} - \mu^{*}_{1}) = -\Delta G^{\circ}_{i} = +RT\left[\text{Log}\frac{\phi_{i+1}}{\phi_{i}\cdot\phi_{1}} + 1\right]$$

ou $$\text{Log } K\phi_{i} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{i}}{RT} + 1$$

avec $$K\phi_{i} = \frac{\phi_{i+1}}{\phi_{i}\cdot\phi_{1}}$$

La prise en considération du facteur taille des particules dans les termes de la théorie de Flory, conduit donc à exprimer les constantes d'équilibres non plus en fonction des fractions molaires mais en fonction des fractions volumiques.

REMARQUE

Afin de rendre plus évidente une étude comparée des deux formalismes K_x ou K_ϕ nous effectuerons tous nos calculs en fonction d'une même variable de composition : la fraction molaire. Dans le but d'éviter toute confusion nous ne parlerons plus de constantes exprimées en fonctions des fractions molaires ou en fonction des fractions volumiques mais de constantes correspondant soit au modèle des solutions idéales associées (K_x), soit au modèle de Flory (K_ϕ). Les notations générales utilisées sont celles définies dans la première partie de ce travail.

III - ETUDE THEORIQUE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE

A - Relations thermodynamiques dans les différents modèles

Nous considérerons essentiellement deux types d'association :

a) association en dimères

b) association en chaînes ouvertes sans limitation de l'ordre de la polymérisation.

Nous écrirons les équilibres de la façon suivante :

$$\begin{array}{lll} \text{a) } 2\,ROH & \longleftrightarrow & (ROH)_2 \\ n_1 & & n_2 \\ \text{b) } 2\,ROH & \longleftrightarrow & (ROH)_2 \\ n_1 & & n_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & & \\ (ROH)_i + (ROH) & \longleftrightarrow & (ROH)_{i+1} \\ n_i \qquad n_1 & & n_{i+1} \end{array}$$

1) Rappel des expressions obtenues dans le cas des solutions idéales associées

a) Hypothèse monomère-dimère (référence (16) 1ère partie)

$$K_{x_1} = \frac{n_2(1 - n_2)}{(x_A^\circ - 2n_2)^2} \qquad (1)$$

$$n_2 = \frac{4x_A^\circ K_{x1} + 1 - \sqrt{4x_A^\circ K_{x1}(2-x_A^\circ)+1}}{2(4K_{x_1} + 1)} \qquad (2)$$

b) Hypothèse de Mecke

$$K_x \frac{n_1}{P} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_3}{n_2} = \cdots\cdots = \frac{N - n_1}{N} = \frac{x_A^\circ - N}{x_A^\circ} \qquad (3)$$

$$N = \frac{2x_A^\circ - 1 + \sqrt{4x_A^\circ K_x (1 - x_A^\circ) + 1}}{2(K_x + 1)} \qquad (4)$$

2) Calcul dans le cas du modèle de Flory

Nous écrirons les fractions volumiques sous la forme :

$$\phi_i = \frac{in_iV_a}{\sum in_iV_a + n_sV_s} = \frac{in_i}{x_A^\circ + (1-x_A^\circ)\frac{V_s}{V_a}}$$

$$\phi_i = \frac{in_i}{X_a} \quad \text{avec } X_a = x_A^\circ + (1-x_A^\circ)\frac{V_s}{V_a}$$

a) Hypothèse monomère-dimère

L'expression de la constante d'équilibre peut être mise sous la forme

$$\frac{K\phi_1}{X_a} = \frac{2n_2}{(x_A^\circ - 2n_2)^2} \qquad (5)$$

d'où

$$n_2 = \frac{2K\phi_1\, x_A^\circ + X_a - \sqrt{4x_A^\circ\, K\phi_1\, X_a + X_a^2}}{4K\phi_1} \qquad (6)$$

b) Hypothèse de Mecke

Les relations suivantes peuvent être rapidement établies

$$\frac{K\phi . n_1}{X_a} = \frac{2n_2}{n_1} = \frac{3n_3}{2n_2} = \ldots\ldots = \frac{x_A^\circ - n_1}{x_A^\circ} \qquad (7)$$

$$N = -\frac{X_a}{K\phi}\ \text{Log}\ (1 - \frac{K\phi n_1}{X_a}) \qquad (8)$$

d'où

$$N = \frac{X_a}{K\phi}\ \text{Log}\ (\frac{K\phi x_A^\circ}{X_a} + 1) \qquad (9)$$

3) Comparaison de ces résultats

a) Hypothèse monomère-dimère

Les relations (2) et (6) montrent que pour une valeur de x_A° il est possible de trouver une valeur de K_{x_1} et une valeur de $K\phi_1$ rendant compte de la statistique c'est-à-dire des valeurs de n_1 et de n_2.

La correspondance entre K_{x_1} et $K\phi_1$ est donnée par :

$$K\phi_1 = K_{x_1} \frac{4X_a(4K_{x_1} - 1)}{2K_{x_1}(1-2x_A^\circ) + 1 + \sqrt{4\, x_A^\circ\, K_{x_1}\, (2-x_A^\circ) + 1}} \qquad (10)$$

Cependant cette relation dépendant du titre x_A° il est clair que le rapport $K\phi_1/K_{x_1}$ n'est pas constant dans l'ensemble du domaine de concentration, on ne pourra donc rendre compte d'une même statistique à la fois dans le modèle de Flory et dans le modèle des solutions idéales.

b) Hypothèse de Mecke

Comme le montrent les relations (3) et (7), contrairement à l'hypothèse précédente, l'hypothèse de Mecke ne permet pas d'obtenir une statistique identique même pour une valeur donnée de x_A° dans les deux modèles. On ne peut donc établir une correspondance entre K_x et $K\phi$.

Notre étude ayant pour but l'interprétation des courbes de déplacement chimique rappelons que dans le cas d'une polymérisation en chaînes ouvertes et d'une seule perturbation, le déplacement chimique est donné par :

$$\delta = \frac{x_A^\circ - N}{x_A^\circ}\, \delta_A$$

L'interprétation des résultats expérimentaux conduit donc à rendre compte des variations de N en fonction de la fraction molaire. Afin d'y parvenir dans les deux modèles les relations (4) et (9) montrent que K_x et $K\phi$ doivent satisfaire à la condition :

$$\frac{2x_A^\circ K_x - 1 + \sqrt{4x_A^\circ K_x(1 - x_A^\circ) + 1}}{2(K_x + 1)} = \frac{X_a}{K\phi} \operatorname{Log}\left(\frac{K\phi x_A^\circ}{X_a} + 1\right) \qquad (11)$$

Condition qui ne peut être réalisée pour toutes valeurs de x_A° en supposant K_x et $K\phi$ constants.

Il parait alors particulièrement intéressant de mettre en évidence les différences existant entre les deux formalismes. Dans cette comparaison nous supposerons $V_s = V_a$ c'est-à-dire $X_a = 1$.

Le tableau I et la figure 4 représentent quelques valeurs et la variation de $K\phi$ permettant d'obtenir des valeurs de N correspondant à une valeur de K_x constante : $K_x = 10$.

$K_x = 10$		$K\phi$
x_A°	N	
0,01	0,009136	19
0,05	0,0365	16,5
0,1	0,0611	15
0,2	0,0964	13,5
0,4	0,14	13
0,6	0,157	14,5
0,8	0,151	18
0,9	0,134	22
1	0,09091	41

TABLEAU 1

Sur la figure 5 nous avons porté les variations de N et n_1 en fonction de x_A° pour des valeurs constantes de K_x et $K\phi$: $K_x = 10$, $K\phi = 20$. On constate que pour K_x ces grandeurs passent par un maximum tandis qu'elles sont constamment croissantes dans le cas de $K\phi$.

La figure 6 représente les variations de degré moyen de polymérisation x_A°/N en fonction de x_A° pour $K_x = 10$ et $K\phi = 20$. Le degré moyen de polymérisation est, dans la région des fortes concentrations, beaucoup

plus élevé dans le cas du modèle des solutions idéales associées que dans le cas du modèle de Flory.

Enfin sur la figure 7 nous avons représenté pour $x_A^\circ = 1$ la variation du nombre de polymères en fonction de l'ordre de polymérisation. Afin que cette comparaison soit la plus significative possible nous avons calculé cette variation pour $K_x = 10$ (courbe 1) et $K\phi = 40$ (courbe 2), valeurs pour lesquelles le nombre total de particules en équilibre $N = \sum n_i$ est le même dans les deux cas. On constate que la courbe 2 est beaucoup plus rapidement décroissante que la courbe 1.

B - Courbes de déplacement chimique(*)

1) Hypothèse monomère-dimère

Le nombre de dimères est donné par la relation (6) qui conduit au déplacement chimique suivant dans le cas de dimères ouverts.

$$\delta = \frac{2K\phi_1 x_A^\circ + 1 - \sqrt{4K\phi_1 x_A^\circ + 1}}{4K\phi_1 x_A^\circ} \delta_A = u\delta_A \qquad (12)$$

La pente à l'origine est $\left(\frac{d\delta}{dx_A^\circ}\right)_{x_A^\circ = 0} = \frac{K\phi_1}{2} \delta_A$ (13)

REMARQUE : Les valeurs des pentes dans les deux modèles sont liées par :

$$\frac{K\phi_1}{2} \delta_A = K_{x_1} \delta_A$$

Dans le cas de dimères fermés les relations (12) et (13) sont multipliées par le facteur 2.

La figure (8) représente la fonction "u" pour $K\phi = 10$. Cette courbe a même allure que celle obtenue dans le modèle des solutions idéales associées, (cf. 1ère partie fig. 11).

(*) En supposant $V_s = V_a$ c'est-à-dire $X_a = 1$

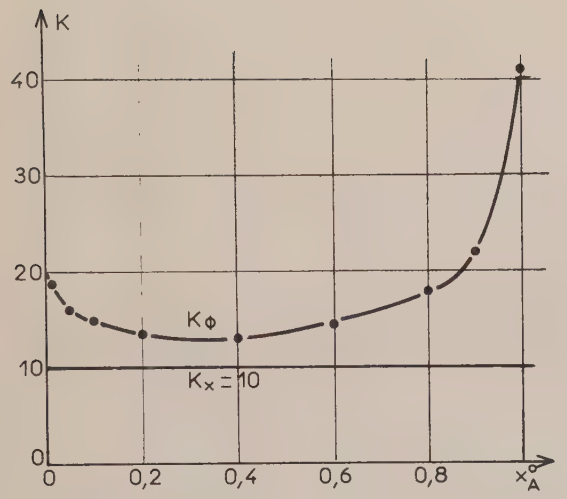


Fig. 4

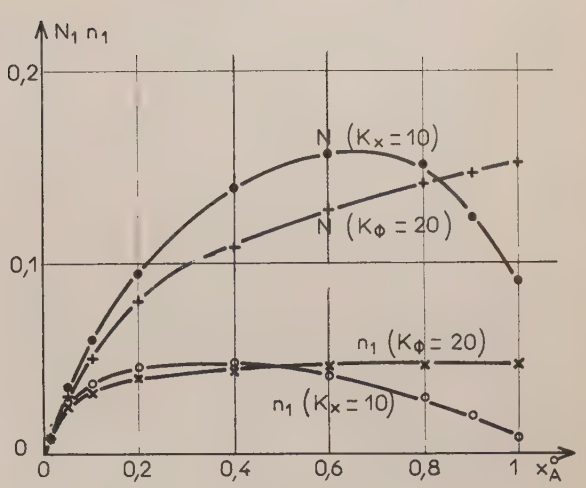


Fig. 5

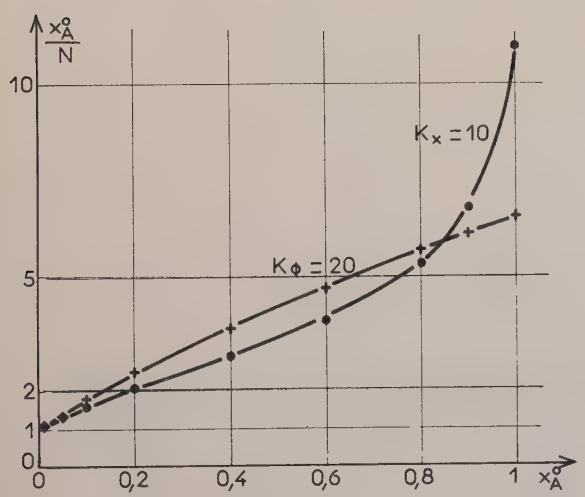


Fig. 6

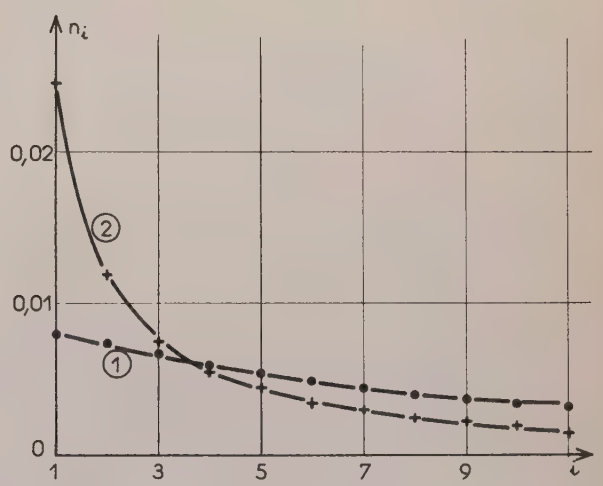


Fig. 7

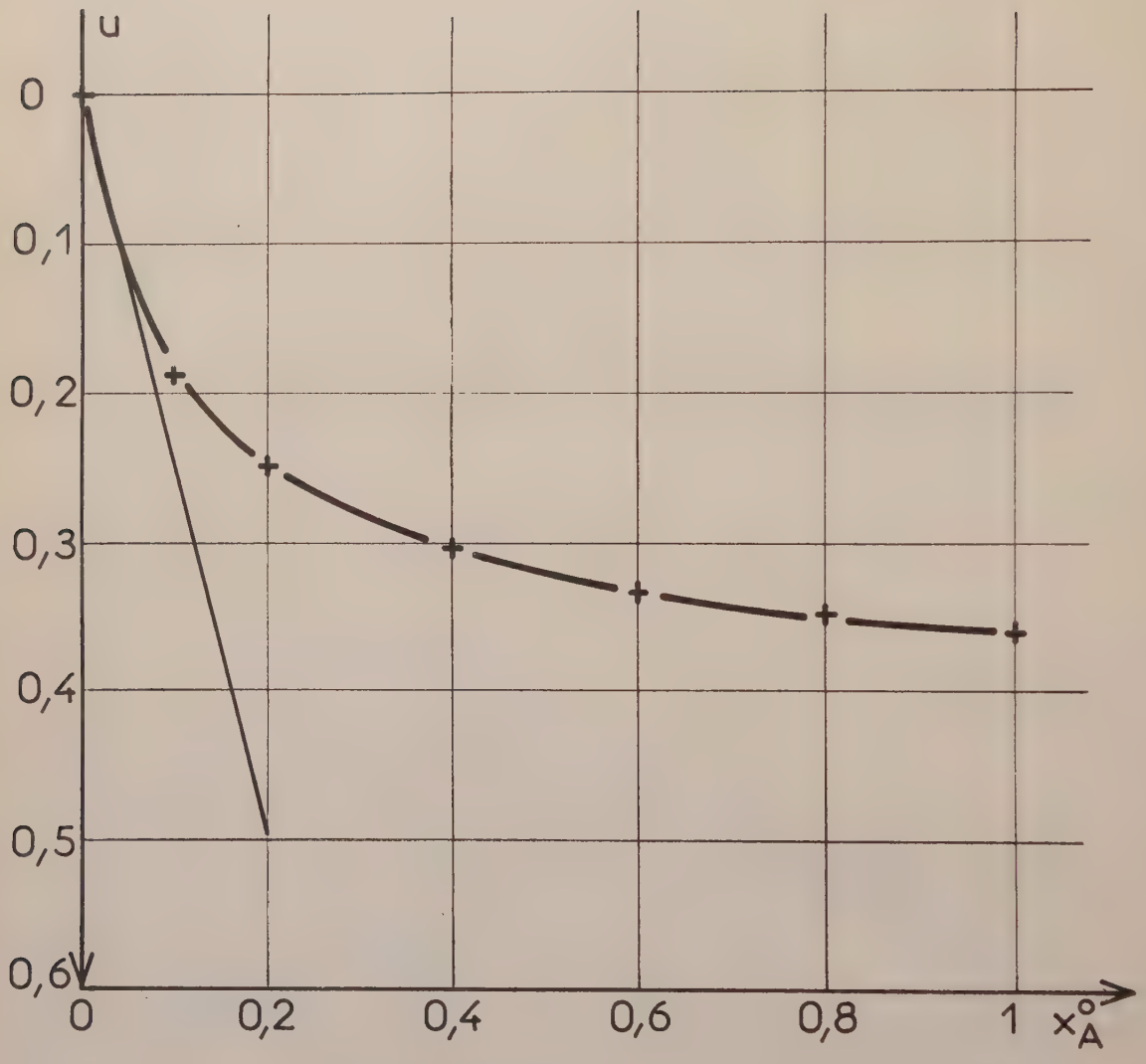


Fig. 8

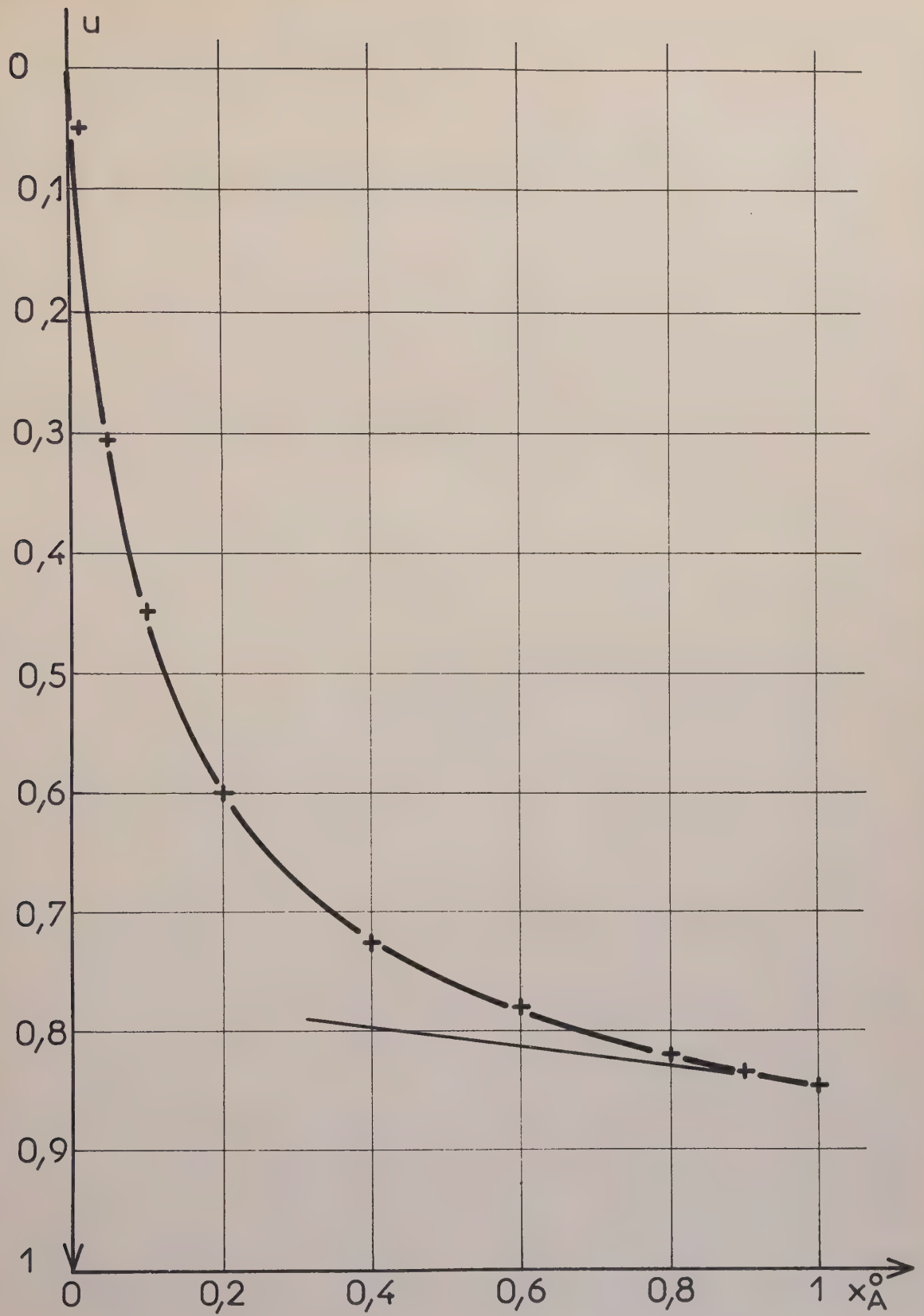


Fig. 9

2) Hypothèse de Mecke, tous polymères ouverts, un seul δ_A.

La relation (9) conduit à :

$$\delta = \frac{K\phi x_A^\circ - \text{Log}\,(K\phi x_A^\circ + 1)}{K\phi x_A^\circ}\ \delta_A = u\delta_A \qquad (14)$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx_A^\circ}\right)_{x_A^\circ = 0} = \frac{K\phi}{2}\ \delta_A$$

La figure (9) représente la fonction "u" pour $K\phi = 20$. On note la disparition du point d'inflexion obtenu pour la même hypothèse dans le modèle des solutions idéales associées.

CONCLUSION

De cette étude préliminaire il ressort que le modèle de Flory conduit à une polymérisation moins importante, plus rapidement décroissante que celle obtenue à l'aide du modèle des solutions idéales associées et à la disparition du point d'inflexion aux fortes concentrations, dans l'hypothèse de Mecke.

Il semble donc que le modèle obtenu en tenant compte des différences de taille des particules ait les mêmes caractéristiques essentielles que celui auquel nous avait conduit la première partie de ce travail. Cependant, ils ne peuvent être équivalents l'un à l'autre. Si en effet dans l'expression (7) il apparait pour chaque équilibre un terme i/i-1, terme que l'on pourrait rapprocher de β et qui conduit à une polymérisation assez rapidement décroissante pour une fraction molaire donnée, le formalisme du modèle de Flory fait disparaitre le terme $P = N + 1 - x_A^\circ$ (cf formule (3) et (7)) qui est une fonction de la concentration.

REMARQUE

Nous avons tracé sur la figure 10 les variations de $K\phi/X_a$ en fonction de la fraction molaire dans le cas où le volume molaire du solvant V_s est différent du volume molaire du soluté V_a. Nous avons choisi pour les différents paramètres les valeurs suivantes $K\phi = 10$ et $V_s/V_a = 1/2$ d'une part, $V_s/V_a = 2$ d'autre part. L'importance du rapport des volumes molaires est illustrée de façon non moins significative par les courbes de déplacement chimique de la figure 11. C'est pourquoi dans les applications qui vont suivre nous tiendrons compte du facteur V_s/V_a.

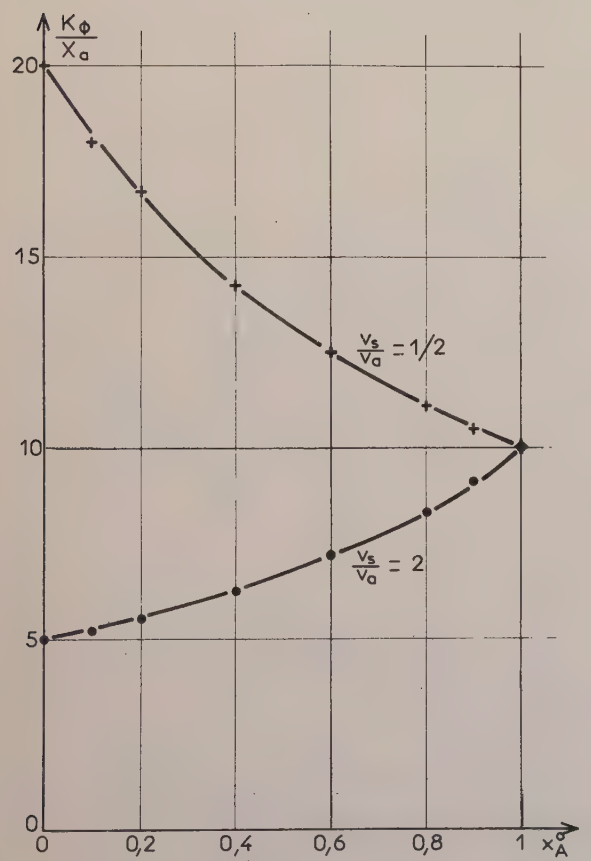


Fig. 10

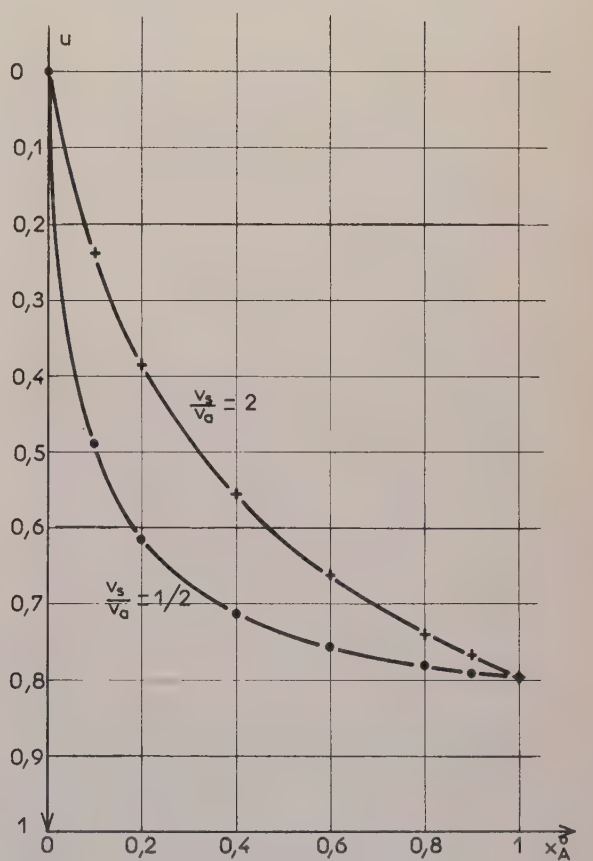


Fig. 11. Influence du rapport $\frac{V_s}{V_a}$ pour $K\phi = 10$.

IV - APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES ALCOOLS

A - Hypothèse monomère-dimère -

1) Etude du diterbutyl-carbinol

Une précédente étude de cet alcool en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C, avait permis à Lussan (21) de déterminer les valeurs suivantes de K_{x_1} et δ_A.

$$K_{x_1} = 1,56 \qquad \delta_A = -4,86 \text{ ppm}$$

L'écriture de la constante d'équilibre en fonction de la fraction volumique nous a conduit à des valeurs sensiblement différentes.

$$K\phi_1 = 1,75 \qquad \delta_A = -6 \text{ ppm}$$

Sur la figure 12 nous avons représenté la courbe de déplacement chimique calculée qui est en excellent accord avec les points expérimentaux.

Il n'est pas possible à l'aide de cette seule étude de montrer que le modèle $K\phi$ est préférable au modèle K_x. L'accord entre courbes calculées et expérimentales est également bon dans les deux cas ; remarquons cependant que les résultats expérimentaux sont relatifs à une seule température et à un domaine de concentration limité. La valeur élevée de la perturbation obtenue ici pourrait faire penser à une association en dimères cycliques. Cependant, il est généralement admis que les dimères cycliques ne correspondent pas à une forme très stable. Dos Santos (22) a par ailleurs conclu, par des études comparées de cet alcool en infra-rouge et en cryoscopie, à une association en dimères ouverts.

2) Etude du triméthyl-223-pentanol-3-

Nous avons tenté d'interpréter les résultats expérimentaux (cf. 1ère partie fig. 10) à l'aide de l'hypothèse monomère dimère comme dans la première partie de cette étude.

Les valeurs des paramètres $K\phi_1$ et δ_A, calculées à partir des valeurs du déplacement chimique correspondant aux fractions molaires $x_A^\circ = 0,1$ et $x_A^\circ = 0,5$, sont portées dans le tableau 2.

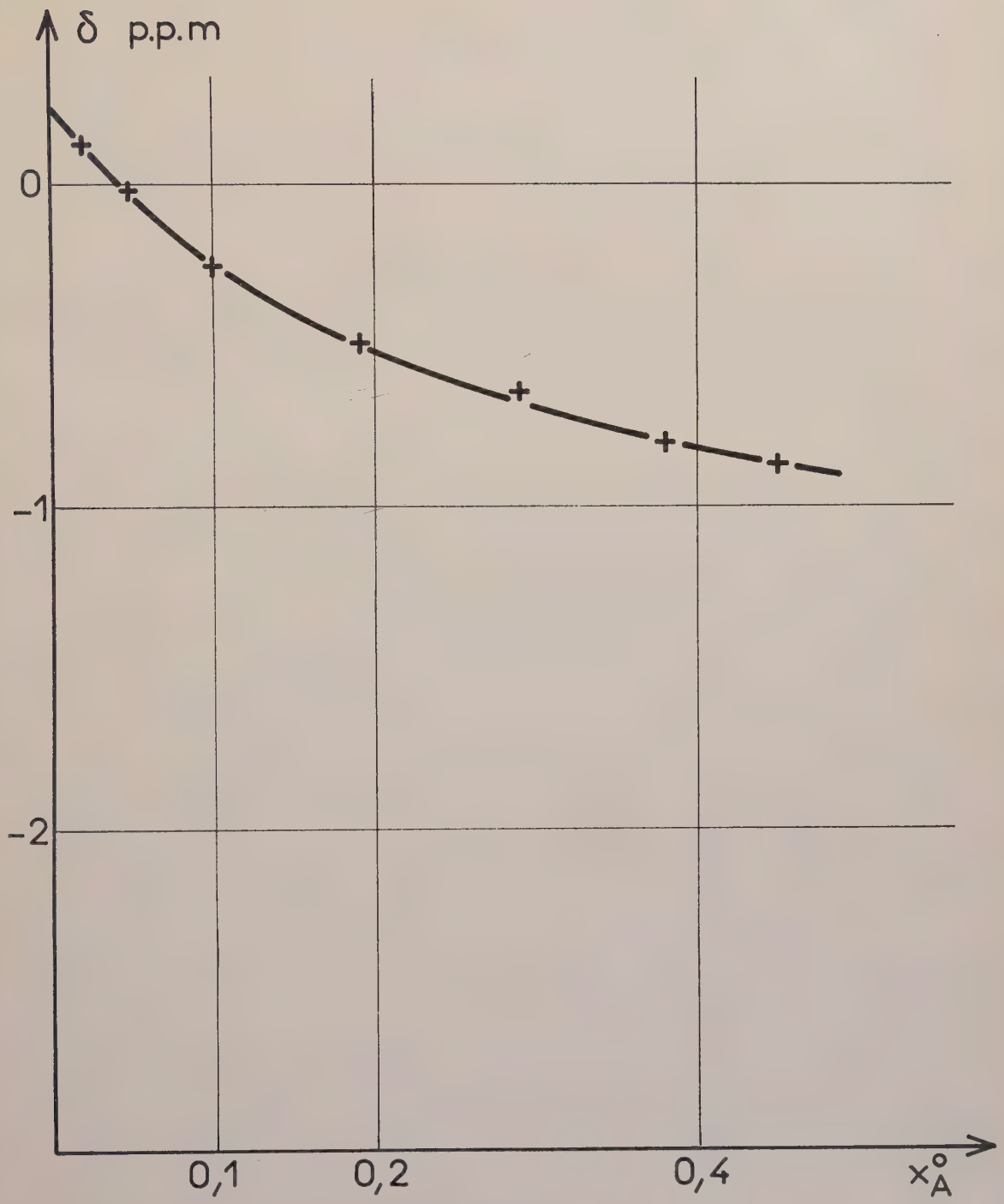


Fig. 12

	55°C	25°C	+ 3°C	- 16°C
$K\phi_1$	0,5	1,1	2,2	4,4
δ_A ppm	- 8,57	- 8,61	- 7,95	- 7,85

Tableau 2

La variation de la constante d'équilibre en fonction de la température correspond à une enthalpie de liaison $\Delta H = -4,7$ Kcal/mole.

REMARQUE

Les courbes calculées (figure 13)à partir des valeurs du tableau 2 ne rendent compte des résultats expérimentaux dans l'ensemble du domaine de concentration qu'aux températures de 55°C et 25°C.

Contrairement à ce que nous avions constaté dans la première partie de cette étude il n'apparait pas de variation systématique de la perturbation δ_A en fonction de la température. Notons cependant que les valeurs de ces perturbations semblent très élevées. Si l'introduction de dimères cycliques en équilibre avec des dimères ouverts permettait d'abaisser la valeur des perturbations elle ne saurait permettre de rendre mieux compte de l'expérience aux températures de + 3°C et - 16°C. (cf 1ère partie § IV, B).

Si le modèle utilisé ici est relativement mal adapté à l'étude du triméthyl-223-pentanol-3- il semble que ce soit parce qu'il ne tient pas compte d'une polymérisation supérieure au stade du dimère, polymérisation qui, d'après les études de Dos Santos (23) en infrarouge, est fort probable aux fortes concentrations.

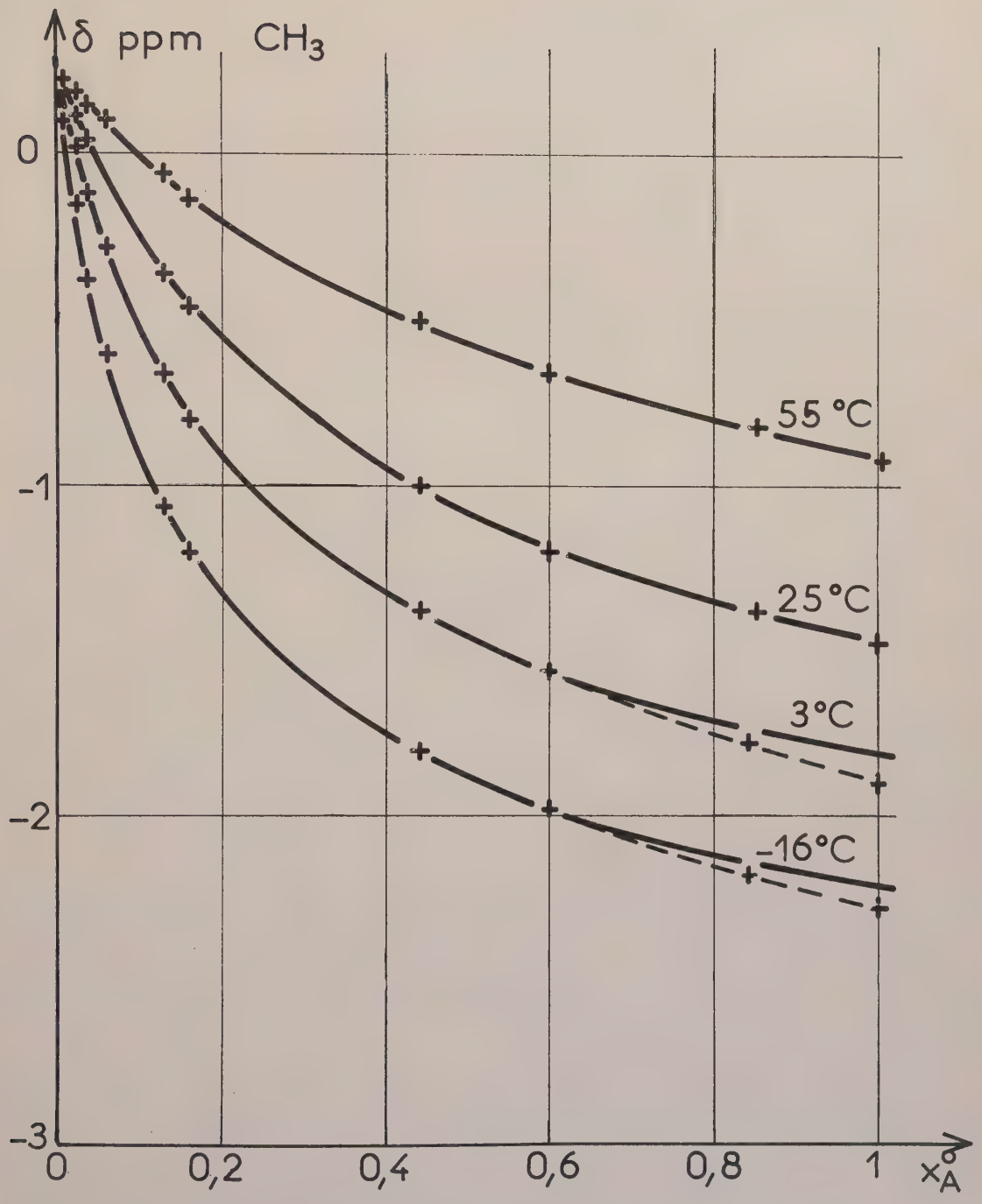


Fig. 13

B - Hypothèse de Mecke

1) Etude du triéthylcarbinol

L'étude des courbes expérimentales de cet alcool en solution dans le tétrachlorure de carbone (cf. 2ème partie fig. 1) à l'aide de l'hypothèse de Mecke, conduit aux valeurs de $K\phi$ et δ_A indiquées dans le tableau 3.

	25°C	+ 3°C	- 15°C	ΔH
$K\phi$	6	12,5	28	- 6,12 K.cal/mole
δ_A ppm	- 3,90	- 3,91	- 3,95	

Tableau 3

Les valeurs des constantes ont été obtenues à partir des valeurs de δ correspondant aux fractions molaires $x_A^o = 0,1$ et $x_A^o = 0,5$. Les courbes théoriques de déplacement chimique sont portées sur la figure 14. Leur accord avec les points expérimentaux est bon dans le domaine des faibles fractions molaires.

2) Etude du méthanol en solution dans le tétrachlorure de carbone

La figure 15 représente les variations du déplacement chimique du proton hydroxylique en fonction de la dilution à 35°C par rapport au groupement méthyle.

En supposant l'existence d'une seule perturbation δ_A deux valeurs de déplacement chimique permettent de déterminer $K\phi$ et δ_A. Nous avons fait un tel calcul pour deux groupes de valeur, l'un correspondant aux faibles fractions molaires l'autre aux fortes fractions molaires. Les résultats sont portés dans le tableau 4.

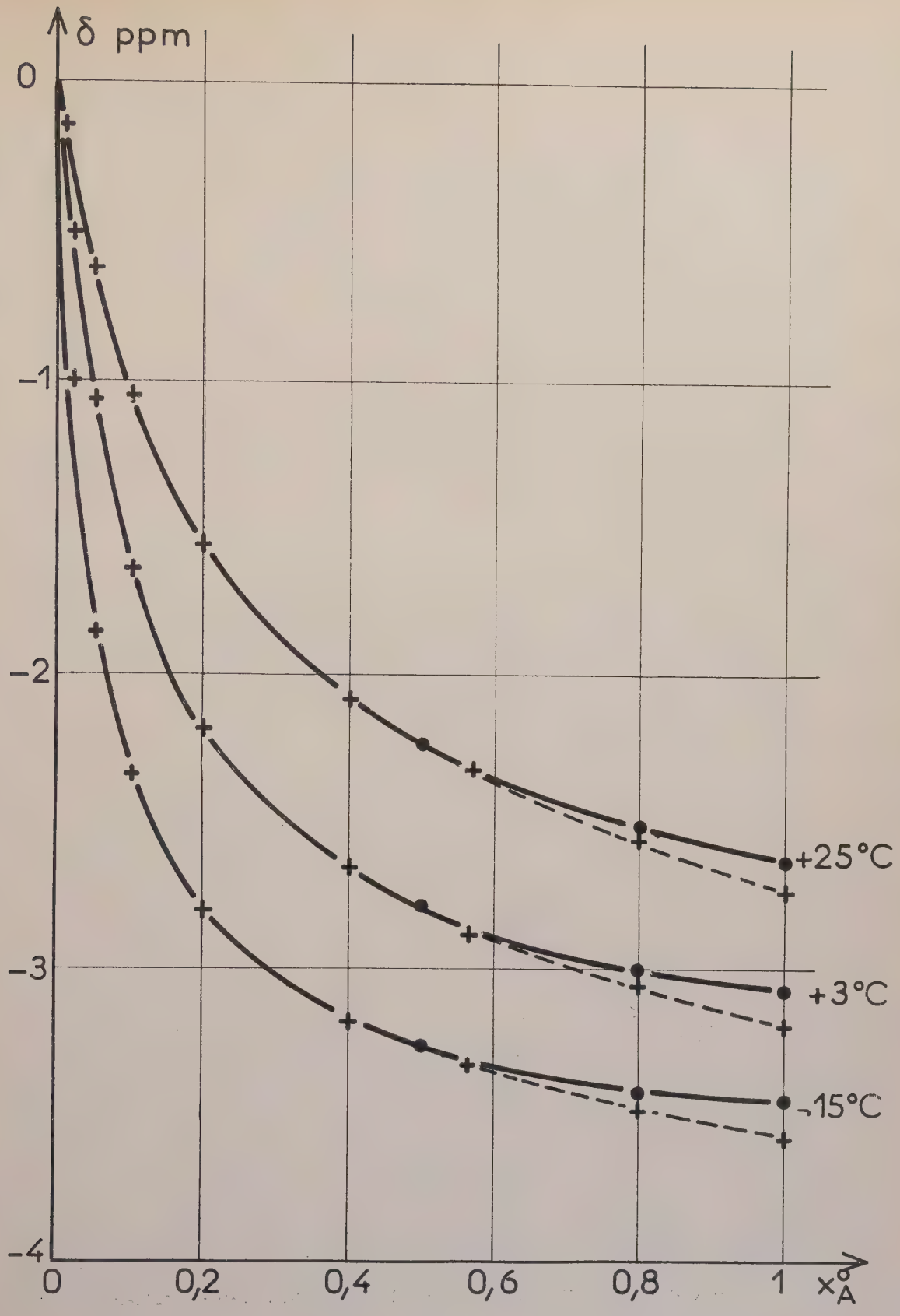


Fig. 14

	Calcul à partir de $x_A^\circ = 0,4$ $x_A^\circ = 1$	Calcul à partir de $x_A^\circ = 0,02$ $x_A^\circ = 0,1$
$K\phi$	163	60
δ_A ppm	- 5,04	- 7,10

Tableau 4

Les deux courbes théoriques correspondantes s'éloignent fortement de la courbe expérimentale. En outre, dans les tableaux 5 nous avons porté les valeurs de δ_A qui permettraient de rendre compte des valeurs expérimentales du déplacement chimique en supposant $K\phi = 163$ et $K\phi = 60$.

$K\phi = 163$

x_A°	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
δ_A (ppm)	-3,61	-4,98	-5,15	-5,05	-5,04	-5,03	-5,03	-5,04

$K\phi = 60$

x_A°	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
δ_A (ppm)	-7,02	-7,95	-7,13	-6,22	-5,68	-5,45	-5,32	-5,24

Tableaux 5

Devant une telle variation de δ_A en fonction de la concentration il faut conclure que le modèle utilisé ici ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux.

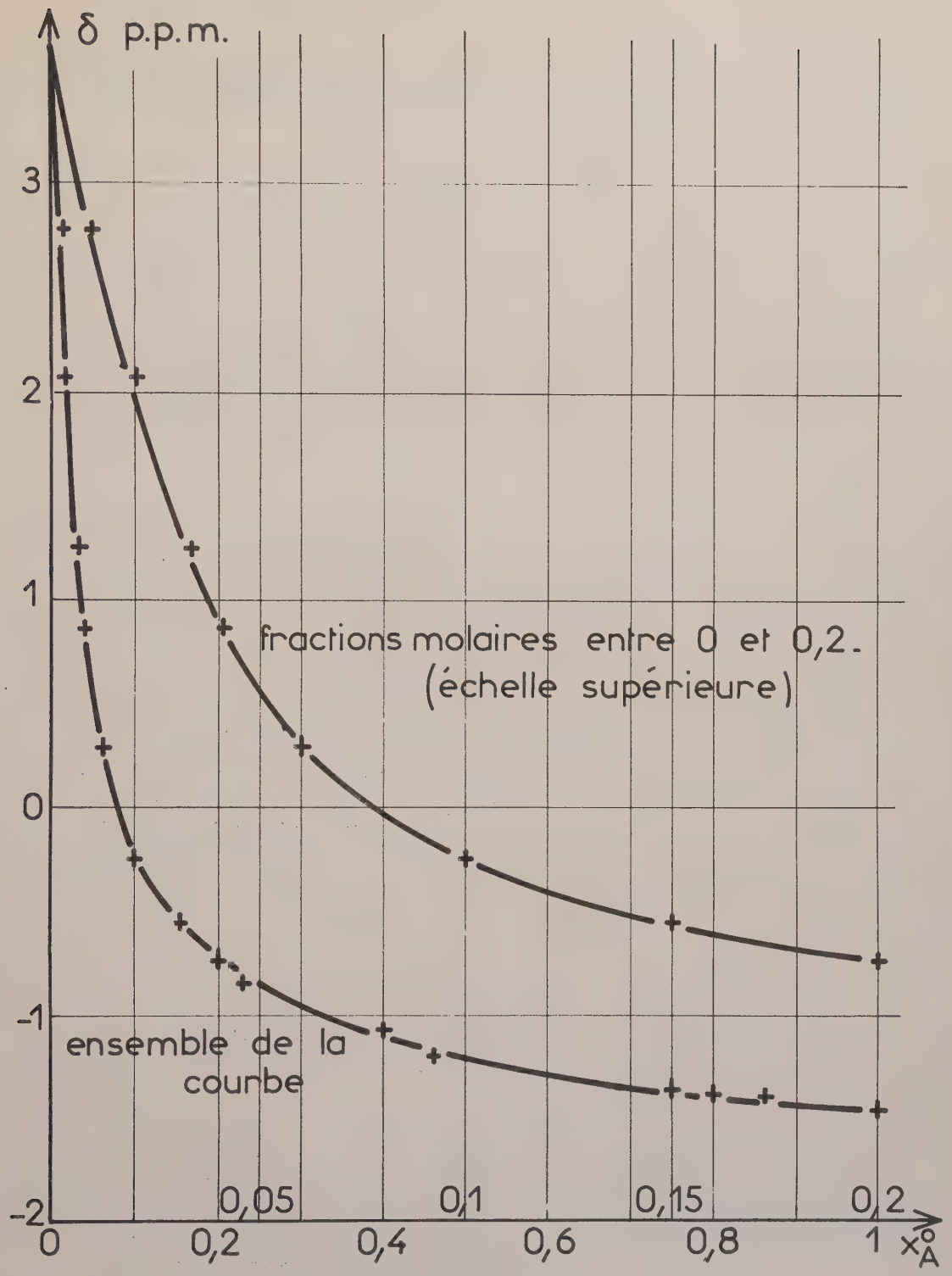

δ p.p.m.
3
2
1
0
-1
-2
fractions molaires entre 0 et 0,2.
(échelle supérieure)
ensemble de la
courbe
0,05
0,1
0,15
0,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x_A°

Fig. 15

Variation du déplacement chimique du proton hydroxylique du méthanol pur en fonction de la température

La figure 16, représente cette variation entre 40°C et -80°C. Elle est pratiquement linéaire. Les valeurs extrêmes du déplacement chimique sont de -4,80 ppm et -5,90 ppm par rapport au proton hydroxylique monomère.

On constate ainsi que le déplacement chimique expérimental obtenu à -80°C est supérieur à la valeur de la perturbation trouvée -5,24 ppm, valeur qui correspond cependant à la valeur la plus faible de $K\phi$.

C- Hypothèse de Coggeshall et Saier

Dans l'hypothèse d'une perturbation indépendante de la température la variation du déplacement chimique du méthanol pur en fonction de ce paramètre montre que dans le modèle de Mecke la fonction $u = (x_A^\circ - N)/x_A^\circ$ du déplacement chimique $\delta = u\,\delta_A$ est certainement surestimé dans le domaine des fortes concentrations au moins. On peut alors penser que l'existence de deux constantes d'équilibre : $K\phi_1$ pour l'équilibre monomère dimère et $K\phi$ pour les autres permettrait de mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

Nous avons calculé pour $x_A^\circ = 1$ et pour quelques valeurs de $K\phi_1$ et $K\phi$ le nombre de monomères et le nombre total de particules en équilibre. Ces valeurs sont portées dans le tableau 6.

$K\phi_1$	10	34	100
$K\phi$	50	50	50
n_1	0,01992	0,01972	0,01924
N	0,038785	0,06748	0,1117

Tableau 6

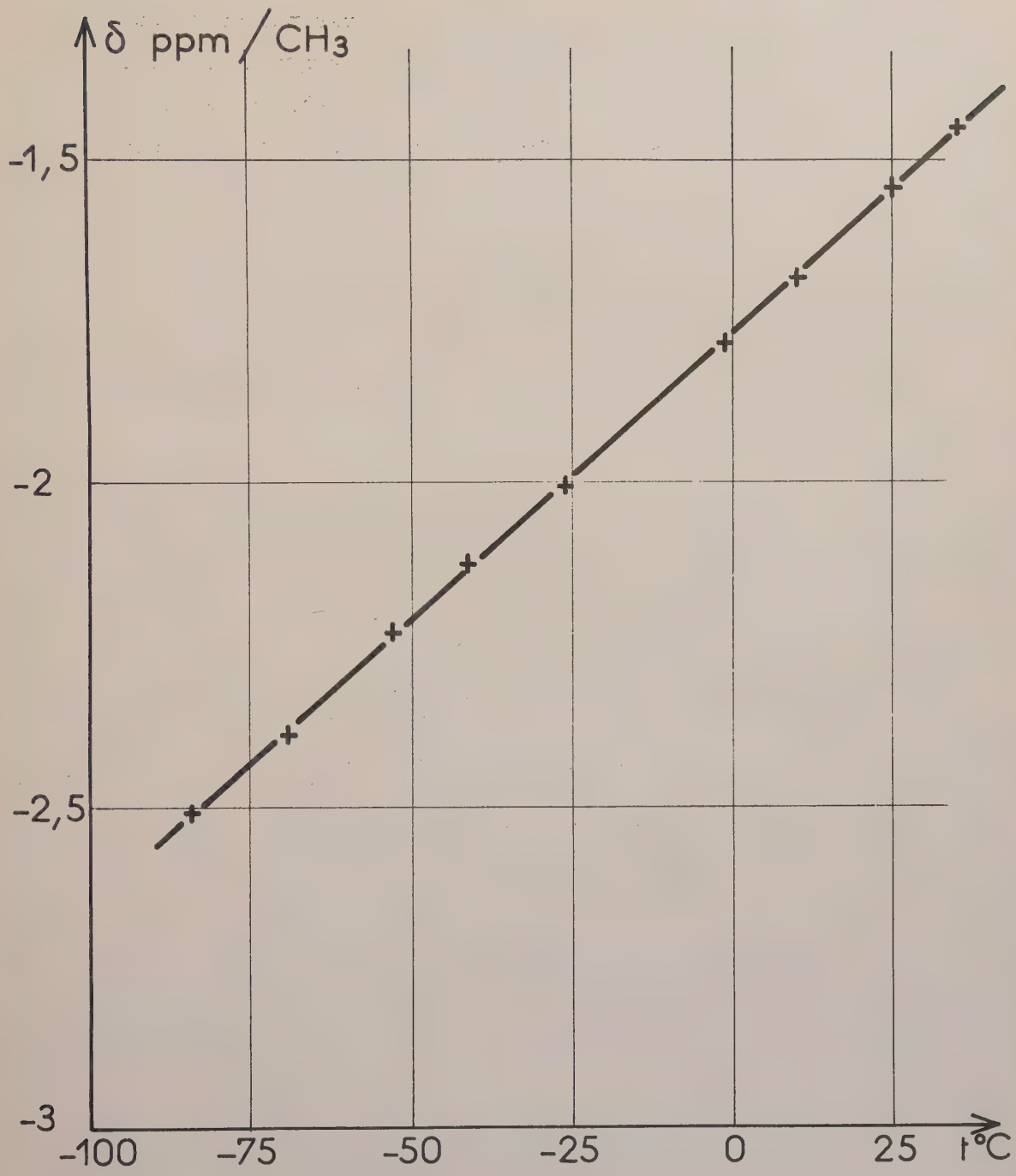


Fig. 16

On constate que le nombre de monomères varie peu en fonction de $K\phi_1$ et que la polymérisation est d'autant plus faible que la première constante est plus grande. Ceci indique clairement l'importance de la deuxième constante lorsque la polymérisation n'est pas limitée à un ordre donné. Afin d'améliorer les résultats il faudrait donc supposer que la première constante d'équilibre est plus grande que les autres ce qui est contraire à ce qu'avaient supposé Coggeshall et Saier (24) en s'appuyant sur des considérations énergétiques et des données infra-rouge.

D - Modèle d'association en chaînes à constantes d'équilibre décroissantes

L'étude du méthanol dont les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés à l'aide de l'hypothèse de Mecke conduit donc à proposer de nouveau un modèle du type :

Système de constantes			Perturbations	
$K\phi_1$	$K\phi_2$	β	δ_{A_1}	δ_{A_2}

Les différents paramètres introduits pouvant être justifiés de la façon suivante :

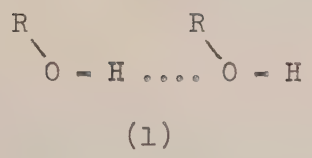
1) Système de constantes

Les valeurs des constantes d'équilibre sont liées à deux grandeurs : d'une part l'enthalpie de réaction ΔH_i° et d'autre part l'entropie de réaction ΔS_i° .

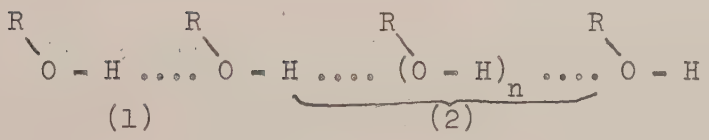
a) Le modèle de Flory tient compte de facteur entropique lié à la différence de taille des particules.

b) On peut supposer avec Coggeshall et Saier qu'il existe deux enthalpies de liaisons ΔH_1° et ΔH_2° cor-

respondant aux liaisons (1) et (2) du schéma suivant :



(1)



(1) (2)

D'où la considération de deux constantes $K\phi_1$ et $K\phi_2$.

c) Sans autre effet que ceux signalés jusqu'ici la contante $K\phi_2$ devrait être commune à tous les équilibres d'ordre supérieur au premier. Cependant il faut tenir compte du facteur entropique lié à l'encombrement stérique qui n'a pas été considéré en supposant les polymères absolument flexibles dans le modèle du réseau. Le paramètre β doit permettre d'en rendre compte. Il ne faut pas oublier que le rapport $K\phi_1/K\phi_2$ dépend non seulement de $(\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ)$ mais aussi de $(\Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ)$ c'est-à-dire de β . Signalons en outre qu'il serait préférable d'introduire, en remplacement d'un paramètre β constant, une loi de décroissance fonction de l'ordre de la polymérisation et tendant assymptotiquement vers l'unité conformément à la fig. 17.

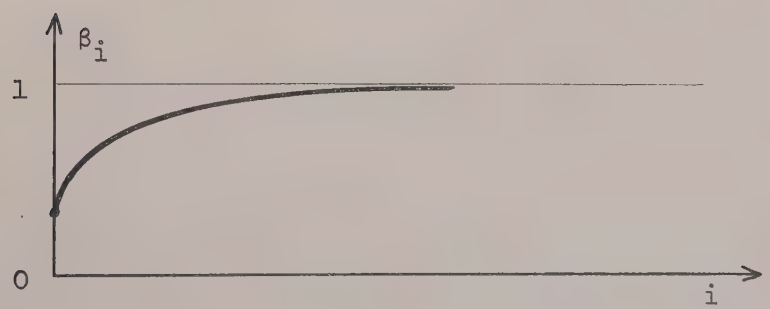


Fig. 17

L'encombrement stérique ne doit pas en effet notablement différencier les équilibres à partir d'un certain ordre.

2) Perturbations

L'existence de deux enthalpies de liaisons impose le choix de deux perturbations δ_{A_1} et δ_{A_2} attachées aux liaisons (1) et (2) du schéma précédent, δ_{A_2} étant vraisemblablement supérieur à δ_{A_1} puisque $|\Delta H_2^\circ|$ est supérieur à $|\Delta H_1^\circ|$. Cela doit permettre en outre de rendre mieux compte des variations du déplacement chimique en fonction de la température.

3) Application

Comme première application de ce modèle nous avons essayé d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus avec le triméthyl 223 pentanol 3 en posant $\beta = 0$ c'est-à-dire en supposant qu'il existe dans la solution :

- des monomères
- des dimères ouverts (constante d'équilibre : $K\phi_1$)
- des trimères ouverts (constante d'équilibre: $K\phi_2$)

Les valeurs des perturbations δ_{A_1} et δ_{A_2} ont été arbitrairement choisies égales à - 6 ppm (valeur déterminée pour le diterbutyl carbinol) et - 7 ppm.

Les calculs de $K\phi_1$ et $K\phi_2$ ont été effectués comme il est indiqué en appendice de la deuxième partie de ce travail. Les courbes $K\phi_1 = f(K\phi_2)$ sont tracées pour les différentes températures sur les figures (18) (19) (20) (21).

L'examen de ces figures montre que s'il est possible de déterminer de façon très satisfaisante des valeurs de $K\phi_1$ et $K\phi_2$ pour les températures de 55°C et 25°C cela n'est plus possible aux températures de +3°C et -16°C.

A 55°C et 25°C les valeurs des constantes sont les suivantes.

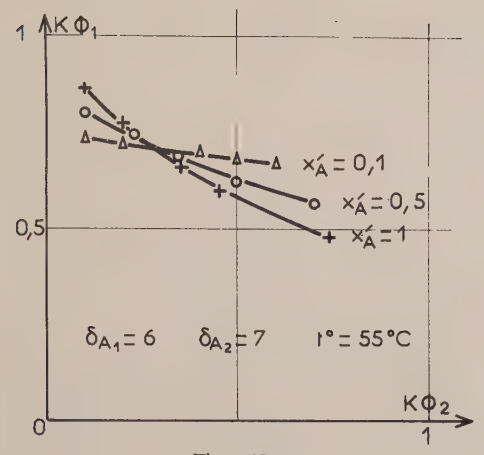


Fig. 18

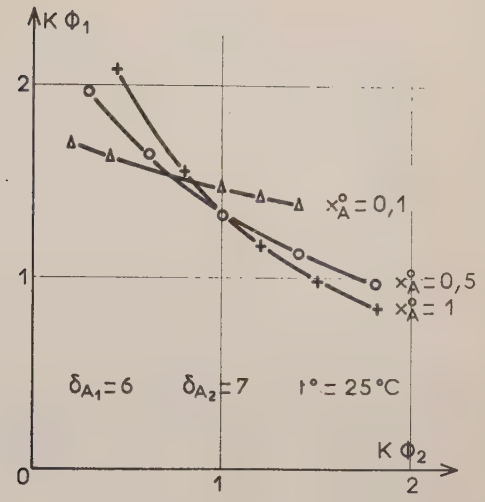


Fig. 19

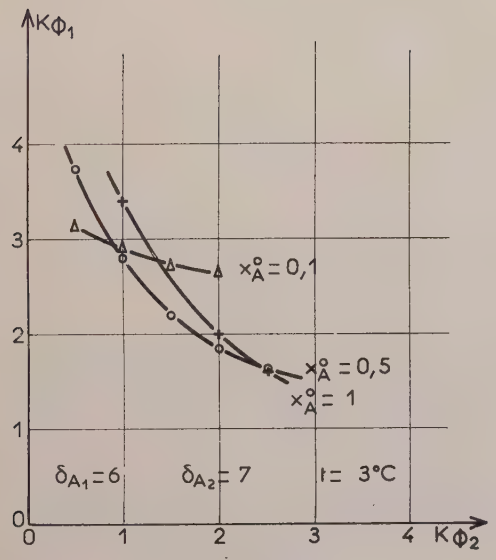


Fig. 20

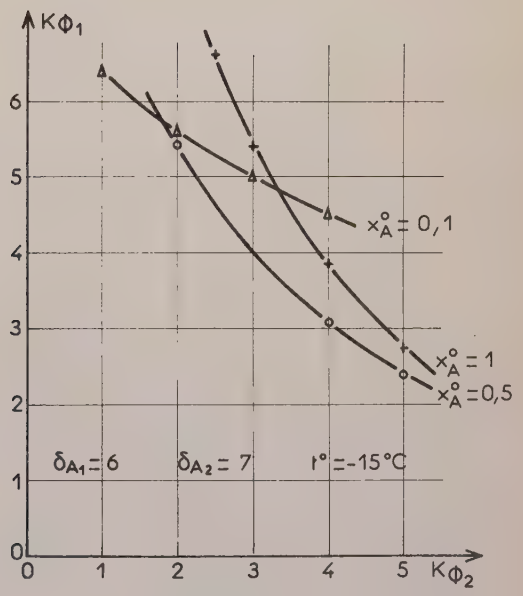


Fig. 21

	$K\phi_1$	$K\phi_2$
55°C	0,7	0,3
25°C	1,48	0,82

On peut remarquer que la valeur de $K\phi_2$ est toujours inférieure à celle de $K\phi_1$ ce qui rend parfaitement compte de l'encombrement stérique de la molécule étudiée.

L'impossibilité de trouver deux valeurs des constantes satisfaisantes aux températures de +3°C et -16°C peut être interprétée d'une part en considérant que le choix des valeurs des perturbations est mauvais, d'autre part en supposant qu'aux basses températures le nombre des polymères d'ordres supérieurs à trois n'est plus négligeable.

Sans modifier le modèle d'association nous avons cherché à déterminer les valeurs de δ_{A_1} et δ_{A_2} permettant de rendre compte, avec une bonne approximation, des résultats expérimentaux.

Les figures (22) (23) (24) (25) représentant les courbes $K\phi_1 = f(K\phi_2)$ dans le cas où $\delta_{A_1} = -7$ ppm $\quad \delta_{A_2} = -9$ ppm.

Sur la figure (26) les courbes en pointillés sont obtenues pour une variation du déplacement chimique de 0,02 ppm, limite de la précision des mesures expérimentales.

On peut dès lors considérer que les valeurs suivantes de $K\phi_1$ et $K\phi_2$ sont satisfaisantes.

	$K\phi_1$	$K\phi_2$
55°C	0,6	0,1
25°C	1,3	0,35
+ 3°C	2,4	0,4
-16°C	4,7	0,75

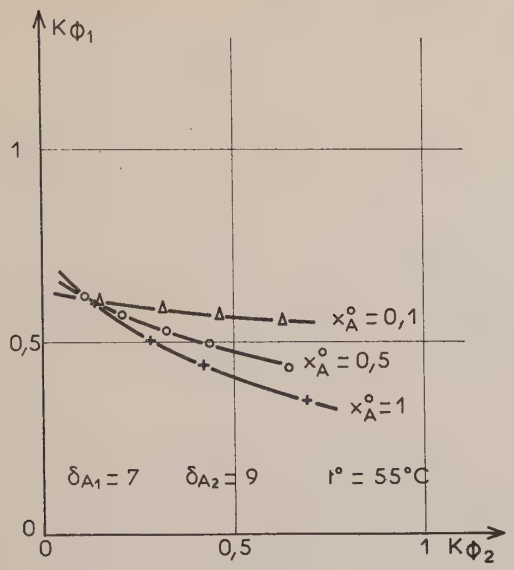


Fig. 22

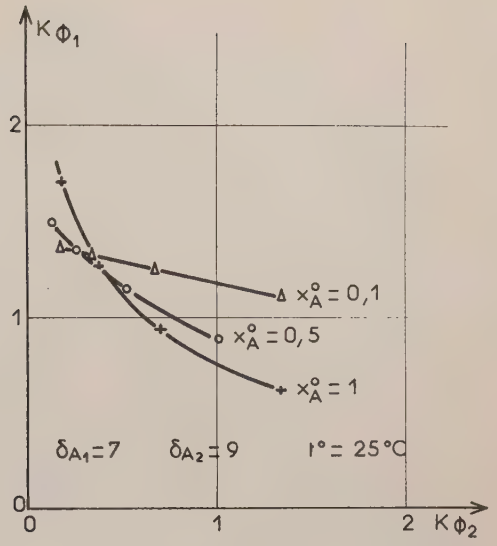


Fig. 23

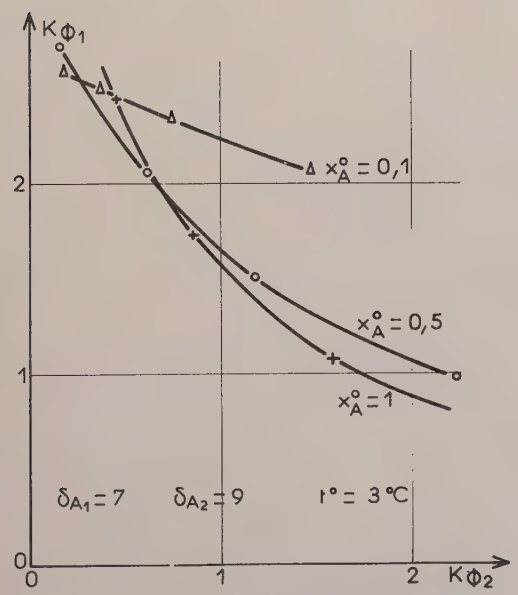


Fig. 24

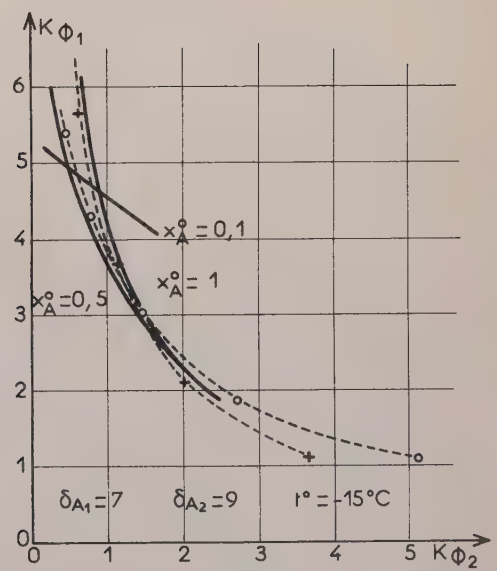


Fig. 25

Nous devons cependant noter que les valeurs des perturbations pour lesquelles nous obtenons ces résultats sont certainement largement surestimées. Il conviendrait donc de supposer au moins l'existence de tétramères. Il n'est donc pas douteux que cinq paramètres permettent d'interpréter les résultats obtenus à toutes températures. Cependant le nombre même de ces paramètres risque de faire perdre toute signification aux résultats ainsi obtenus.

L'application de ce modèle suppose donc que l'on soit parvenu, par une étude systématique de la structure associée dans des cas simples, à déterminer d'une part un ordre de grandeur des perturbations et d'autre part dans quelle mesure ce paramètre dépend de la température.

RESULTATS ET CONCLUSION

Nous avons réuni dans le tableau (7) l'essentiel des résultats obtenus sur l'ensemble des alcools étudiés. Avant de discuter de ces résultats et de dégager quelques perspectives d'étude nous examinerons les hypothèses communes à tous les modèles.

A - Hypothèses communes à tous les modèles

1) Majorité de chaînes ouvertes

Nous avons montré que dans le cas d'association en chaînes et particulièrement lors de l'étude du triéthylcarbinol la considération de polymères cycliques en équilibre avec des polymères ouverts ne permettait pas de mieux rendre compte des données expérimentales.

2) Perturbation du proton hydroxylique situé en bout de chaîne

Nous avons vu (cf. 1ère partie) qu'une telle perturbation, bien que fort probable, pouvait être négligée sans que cela introduise d'erreur appréciable dans la détermination de la structure associée de la solution et des valeurs des différents paramètres.

3) Perturbation indépendante de la température

Seule l'étude du méthanol permettrait de penser que ce paramètre est fortement dépendant de la température puisqu'à 35°C la perturbation δ_A est trouvée égale à -5 ppm environ alors que le déplacement chimique de cet alcool pur atteint -5,90 ppm à -80°C. Cependant cet argument ne peut pas être pris en considération pour infirmer l'hypothèse faite étant donné que le modèle utilisé, conduisant à la valeur théorique δ_A = -5 ppm, ne rend pas compte des résultats expérimentaux dans l'ensemble du domaine de concentration.

B - Résultats du tableau (7)

1) Diterbutyl carbinol

Le comportement de cet alcool, très encombré stériquement peut être interprété à l'aide de l'hypothèse de structure la plus simple : monomère dimère que ce soit dans le modèle des solutions idéales ou dans le modèle découlant de la théorie de Flory.

2) Triméthyl 223 pentanol 3

Les valeurs élevées des perturbations obtenues pour cet alcool à l'aide des deux modèles par rapport aux valeurs obtenues pour le diterbutylcarbinol permet de penser que le nombre de polymères d'ordre supérieur à deux n'est pas négligeable. L'utilisation d'un modèle de structure supposant l'existence de monomère de dimères et de trimères montre cependant que cette polymérisation est relativement faible et rapidement décroissante.

3) Triéthyl carbinol et Méthanol

Une hypothèse d'association en chaîne est ici nécessaire. Néanmoins les résultats que nous avons obtenus montrent que l'hypothèse de Mecke doit être rejetée quel que soit le modèle de solution. Cette hypothèse ne permet pas en effet d'interpréter les résultats obtenus avec le méthanol et à un moindre degré ceux obtenus avec le triéthylcarbinol que ce soit en fonction de la dilution dans l'ensemble du domaine de concentration ou que ce soit en fonction de la température. Nous avons par contre obtenu un accord excellent dans le cas du triéthylcarbinol en supposant une décroissance des constantes d'équilibre K_x de formation des différents polymères liée à une variation non linéaire de l'entropie de ces polymères.

4) Valeurs des différents paramètres

Ces valeurs sont dans l'ensemble satisfaisantes. On pourrait attendre cependant des valeurs de perturbations sensiblement égales pour tous les alcools étudiés ou du moins dans l'ordre décroissant suivant : méthanol,

Alcool	Température	Solutions parfaites associées			Modèle de Flory							
		Monomère-Dimère			Monomère-Dimère			Monomère-Dimère-Trimère				
		K_{x_1}	δ_A (2)	A.E (1)	K_{Φ_1}	δ_A (2)	A.E (1)	K_{Φ_1}	K_{Φ_2}	δ_{A_1} (2)	δ_{A_2} (2)	A.E (1)
Diterbutyl-carbinol	25°C	1,56	-4,86	Bon	1,75	-6	Bon					
Triméthyl 223 pentanol 3	55°C	0,55	-5,36	Bon	0,5	-8,57	Bon	0,6	0,1	-7	-9	Bon
	25°C	1,2	-6,02	Bon	1,1	-8,61	Bon	1,3	0,35	-7	-9	Bon
	3°C	2,1	-6,25	Bon	2,2	-7,95	Acceptable	2,4	0,4	-7	-9	Bon
	-16°C	3,7	-6,80	Bon	4,4	-7,85	Acceptable	4,7	0,75	-7	-9	Bon
		$\Delta H = -4,45$ Kcal/mole $\Delta S \simeq -15$ cal/mole			$\Delta H = -4,7$ Kcal/mole $\Delta S \simeq -15$ cal/mole			$\Delta H_1 \simeq \Delta H_2 \simeq -5$ Kcal/mole $\Delta S_1 \simeq -15$ cal/mole $\Delta S_2 \simeq -20$ cal/mole				

		Modèle des solutions parfaites associées								Modèle de Flory		
		Mecke			Constantes decroissantes					Mecke		
		K_x	δ_A (2)	A.E (1)	K_{x_1}	K_{x_2}	β	δ_A (2)	A.E (1)	K_Φ	δ_A (2)	A.E (1)
Triéthyl-carbinol	25°C	7	-3,46	Mauvais	3,25	9,25	0,7	-3,8	Bon	6	-3,9	Acceptable
	5°C	12	-3,87	Mauvais	5	16	0,6	-4,44	Bon	12,5	-3,91	Acceptable
	-15°C	29	-4,06	Mauvais	10	34	0,8	-4,4	Bon	28	-3 95	Acceptable
					$\Delta H_1 = -4,3$ Kcal/mole $\Delta H_2 = -5$ Kcal/mole $\Delta S_1 \simeq \Delta S_2 \simeq -12$ cal/mole					$\Delta H = -6,12$ Kcal/mole $\Delta S = -18$ cal/mole		
Méthanol	35°C	70	-4,88	Mauvais						163	-5,04	Mauvais

(1) A.E : Accord entre courbes théoriques et courbes expérimentales. Rappelons que les déplacements chimiques expérimentaux sont obtenus avec une très bonne précision, l'erreur absolue n'excède pas en effet 0,02 p.p.m.

(2) Les perturbations sont exprimées en p.p.m.

triéthylcarbinol, triméthyl 223 pentanol 3, diterbutyl carbinol. La dispersion des valeurs obtenues, même dans le cas d'un accord satisfaisant entre courbes calculées et courbes expérimentales de déplacement chimique, pourrait être interprétée par les différences de structures moléculaires des alcools étudiés mais aussi par le fait que les modèles d'association utilisés ne sont pas suffisamment bien adaptés à chaque alcool. Il semble donc que le critère du bien fondé des hypothèses faites ne doive pas être seulement cherché dans l'accord théorie expérience mais aussi dans la cohérence de l'ensemble des résultats.

C - Comparaison avec certains résultats infra-rouge

Bon nombre de nos résultats sont confirmés par des études infrarouge et en particulier :

- perturbation négligeable des protons hydroxyliques situés en bout de chaîne (22) (26).
- majorité des polymères ouverts dans le cas du triéthylcarbinol (23) et du diterbutylcarbinol (22).
- existence d'une polymérisation supérieure au stade de dimère pour le triméthyl 223 pentanol 3 (23).
- le modèle de Flory est préférable au modèle des solutions idéales associées. De nombreux travaux (14) (17) ont en effet montré que les constantes d'équilibre K_x varient notablement plus en fonction des solvants utilisés que les constantes d'équilibre $K\phi$.

Signalons enfin que le domaine d'étude infrarouge récemment étendu par Dos Santos jusqu'aux fractions molaires voisines de 0,5 ; 0,6 est encore trop restreint pour permettre une confrontation des différentes hypothèses d'association en chaîne. La divergence entre résultats expérimentaux et théoriques constatée dans le cas de l'hypothèse de Mecke commence en effet là où l'étude infra rouge cesse.

D - Modèle d'association et perspectives d'étude

La considération de l'ensemble de nos résultats nous a conduit à proposer un modèle d'association en chaîne qui doit permettre de rendre compte du comportement de l'ensemble des alcools étudiés en tenant compte :

- de la différence de taille des particules en équilibre
- de l'influence de l'encombrement stérique sur les valeurs des constantes d'équilibre.
- de l'existence de deux enthalpies de liaisons et de deux perturbations de protons hydroxyliques par liaison hydrogène.

Bien que la Résonance magnétique nucléaire se soit avérée une technique fructueuse lors de l'étude des intéractions moléculaires, la seule donnée expérimentale que constitue le déplacement chimique moyen des différentes espèces perturbées ne permet pas d'espérer une exploitation immédiate d'un modèle comportant cinq paramètres.

Si un progrès notable peut être accompli par l'étude systématique de systèmes simples qui permettrait de préciser les valeurs des perturbations et leur dépendance de la température, l'étude faite ici met en lumière une fois encore le fait que la connaissance de systèmes aussi complexes que l'état liquide en général et les solutions autoassociées en particulier ne saurait être acquise sans une pluralité d'informations indépendantes issues de techniques différentes.

B I B L I O G R A P H I E

1 - G. GEE, L.R.S. TRELOAR - Trans. Far. Soc. 38, 147 (1942)

2 - K.H. MEYER, R. LUNDEMANN - Helv. Chim. Acta 18, 307 (1935)

3 - K.H. MEYER - Z. Physik Chem. B 44 (1939)
Hel. Chim. Acta 23, 1063 (1940)

4 - N. NAGAKURA - J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 3070

5 - T. GRAMSTAD - Spectro. Chim. Acta 1963, 19, 1363

6 - B.B. HOWARD, C.F. JUMPER, M.T. EMERSON - J. Mol. Spec. 1963, 10, 117

7 - L. LAMBERTS, T. ZEEGERS-HUYSKENS - J. Chim. Phys. 1963, 60, 435

8 - M. MARTIN - Thèse Paris 1961

9 - K.M.C. DAVIS, M.C.R. SYMONS - J. Chem. Soc. 1965, p.2079

10 - P.H. EMSLIE, R. FOSTER, C.A. FYFE, I. NORMAN - Tétrahédron 1965, 21, 2843

11 - H.M. ROSENBERG, D. HALE - J. Phys. Chem. 1965, 69, 2490

12 - J. RUBIN, G.S. PANSON - J. Phys. Chem. 1965, 69, 3089

13 - S.K. ALLEY, R.L. SCOTT - J. Phys. Chem. 1963, 67, 1182

14 - H. BUCHOWSKI, J. DEVAURE, P.H. HUONG, J. LASCOMBE -
Bull. Soc. Chim. France n°8, 1966, p.2532

15 - I. PRIGOGINE, R. DEFAY - Thermodynamique chimique Ed. Desoer Liège 1950

16 - G. SCATCHARD - Chem. Rev. 1931, 8, 321

17 - J.H. HILDEBRAND, R.C. SCOTT - Regular solutions Prentice Hall Englewood, Cliffe 1962

18 - M.L. HUGGINS - J. Chem. Phys. 1941, 9, 440
J. Phys. Chem. 46, 151, 1942
Ann. N.Y. Acad. Sci. 41, 1, 1942
J. Am. Chem. Soc. 64, 1712, 1942

19 - P.J. FLORY - Principle of Polymer Chemistry Cornell University Press Ithaca, New York, 1953

20 - H.S. GUTOWSKY, A. SAIKA - J. Chem. Phys. 1953, 21, 1689

21 - C. LUSSAN - J. Chim. Phys. 1963, p.1100

22 - J. DOS SANTOS, P. PINEAU, M.J. JOSIEN - J. Chim. Phys. 1965, p.628

23 - J. DOS SANTOS - J. Chim. Phys. (à paraître)

24 - N.D. GOGGESHALL, E.L. SAIER - J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5414

25 - I.A. WIEINE, E.B. BAGLEY - I & E.C. Fundamentals vol 6 p.209 mai 67

26 - J. VILLEPIN, P. SAUMAGNE, M.J. JOSIEN - C.R. Acad. Sc. 1954, 259-365

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"L'ALLOSTERIE"

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 1968

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN